Ueber die

Elektrochemische Oxydation

von

Naphtalin, α-Naphtol, α-Naphtochinon und α-Methylnaphtalin

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät
der Universität Basel

von

ALFRED SCHETTY
aus Basel

ÉDITIONS « ALSATIA » MULHOUSE
1925

Ueber die

Elektrochemische Oxydation

von

Naphtalin, α-Naphtol, α-Naphtochinon und α-Methylnaphtalin

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät
der Universität Basel

von

ALFRED SCHETTY
aus Basel

ÉDITIONS « ALSATIA » MULHOUSE
1925

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. F. Fichter und Dr. H. Rupe.

Basel, den 29. Oktober 1924.

Prof. Dr F. Zschokke
Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

MEINEN LIEBEN ELTERN
IN DANKBARKEIT GEWIDMET.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548825_0117

EINLEITUNG

Die Untersuchungen über die elektrochemische Oxydation aromatischer Körper haben gezeigt, dass es gelingt, Hydroxylgruppen in den Kern einzuführen. So erhielten z. B. Fr. Fichter und R. Stocker (B. 47, 203, 1914) bei der Elektrolyse von Benzol Hydrochinon und Brenzkatechin.

Die ersten Versuche über die elektrochemische Oxydation des Naphtalins wurden von Panchaud de Bottens (Zs. Elektrochemie 8. 673, 1902) am Polytechnikum in Zürich unternommen. Dieser Autor arbeitete dabei in organischen Lösungsmitteln, wobei er das Naphtalin in Aceton-Schwefelsäure-Lösung und Eisessig-Schwefelsäure-Lösung elektrolysierte. Er verwandte als Anodenmaterial Blei und Platin. In der Kälte erhielt er in Aceton-Schwefelsäure-Lösung geringe Mengen α-Naphtochinon; in der Hitze in Eisessig-Schwefelsäure-Lösung geringe Mengen Phtalsäure. Daneben entstand sowohl an Blei-, als an Platinanoden ein brauner Körper, den er nicht identifizieren konnte.

Meine Aufgabe bestand nun darin, die elektrochemische Oxydation von Naphtalin und einigen Derivaten zu untersuchen und zwar ohne Zuhilfenahme von organischen Lösungsmitteln. Es hat sich nämlich schon

Vorversuche.

Diese ergaben, dass bei Zimmertemperatur das Naphtalin auch bei längerer Einwirkung des elektrischen Stromes nicht verändert wird. Das Naphtalin wurde bei diesen Versuchen in fein gepulvertem Zustand dem Elektrolyt zugesetzt. Durch Destillation mit Wasserdampf erhielt ich das angewandte Naphtalin unverändert zurück. Ich ging deshalb zur Elektrolyse bei erhöhter Temperatur über.

Hauptversuche.

Die ersten Elektrolysen der Hauptversuche führte ich mit der zur Bildung des α-Naphtols theoretisch notwendigen Strommenge aus. Ich wandte bei diesen Versuchen 6,4 g (1/20 Mol.) Naphtalin an. Die Stromstärke betrug 1 Amp., die Stromdichte 0,025 Amp./cm², die Strommenge 161 Amp.-min. Die Anode und die Kathode bestanden aus Blei. Ich arbeitete bei 79—80°, dem Smp. des Naphtalins. Das geschmolzene Naphtalin wurde in 1 n. Schwefelsäure durch einen als Anode dienenden Bleirührer stark gerührt.

Bei diesen Versuchen erhielt ich 6,0—6,2 g Naphtalin zurück, das schwach gelb gefärbt war. Daneben entstand eine Spur eines harzigen Produktes, das sich fast vollständig mit dunkelbrauner Farbe in Alkali löste. Ich ging deshalb sofort zu grösseren Strommengen über, um eine stärkere Oxydationswirkung zu erzielen. Die nachstehende Tabelle gibt eine Uebersicht der erhaltenen Resultate:

Zeit in Min.	Naphtalin zurück	α-Naphtochinon	Rückstand NaOH lösl.	Rückstand NaOH unlösl.	Filtrat
Versuchsreihe I	Stromstärke 1 Amp.,	Stromdichte 0,005 Amp./cm²			
322	5,54 g	0,02 g	0,08 g	0,15 g	Spuren
483	5,28 g	0,02 g	0,12 g	0,20 g	»
644	5,01 g	0,05 g	0,25 g	0,22 g	»

Zeit in Min.	Naphtalin zurück	α-Naphtochinon	Rückstand NaOH lösl.	NaOH unlösl.	Filtrat
Versuchsreihe II Stromstärke 1 Amp., Stromdichte 0,025 Amp./cm²					
322	4,52 g	0,09 g	0,15 g	0,10 g	0,03 g
483	4,21 g	0,51 g	0,32 g	0,50 g	0,04 g
644	3,82 g	0,52 g	0,45 g	1,50 g	0,05 g
Versuchsreihe III Stromstärke 2 Amp., Stromdichte 0,05 Amp./cm²					
161	3,36 g	0,07 g	0,42 g	0,36 g	0,02 g
242	3,40 g	0,07g	0,95 g	1,75 g	0,03 g
322	2,85 g	0,06 g	0,82 g	2,00 g	0,02 g
Versuchsreihe IV Stromstärke 3 Amp., Stromdichte 0,075 Amp./cm²					
107	4,21 g	0,08 g	0,33 g	0,21 g	Spuren
161	3,98 g	0,06 g	0,45 g	0,28 g	»
242	3,42 g	0,06 g	0,88 g	0,85 g	»

In folgenden Versuchsreihen arbeitete ich mit Platinanode.

Versuchsreihe V Stromstärke 1,8 Amp., Stromdichte 0,05 Amp./cm²					
180	5,02 g	0,014 g	0,16 g	0,13 g	Spuren
266	5,30 g	0,020 g	0,18 g	0,15 g	»
358	4,92 g	0,012 g	0,26 g	0,30 g	»
Versuchsreihe VI Stromstärke 0,9 Amp., Stromdichte 0,025 Amp./cm²					
358	4,75 g	0,042 g	0,20 g	0,16 g	Spuren
537	4,52 g	0,040 g	0,25 g	0,20 g	»
716	4,18 g	0,035 g	0,38 g	0,46 g	»
Versuchsreihe VII Stromstärke 2,6/2,7 Amp., Stromdichte 0,075 Amp./cm²					
119	5,00 g	0,022 g	0,15 g	0,14 g	Spuren
180	4,72 g	0,041 g	0,18 g	0,24 g	»
266	4,05 g	0,040 g	0,26 g	0,37 g	»
Versuchsreihe VIII Stromstärke 1,8 Amp, Stromdichte 0,15 Amp./cm²					
179	4,82 g	0,023 g	0,20 g	0,13 g	Spuren
358	4,40 g	0,025 g	0,20 g	0,18 g	»
Versuchsreihe IX Stromstärke 3 Amp., Stromdichte 0,25 Amp./cm²					
107	4,81 g	0,015 g	0,26 g	0,17 g	Spuren
214	4,54 g	0,017 g	0,30 g	0,25 g	»
342	4,16 g	0,010 g	0,45 g	0,32 g	»

Aufarbeitung der Elektrolysen.

Der Elektrolyt wurde der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Das mit Wasserdampf flüchtige Naphtalin zeigte eine gelbliche, teilweise auch rötliche Färbung.

I. Der mit Wasserdampf flüchtige Teil wurde filtriert:

a. Der Rückstand. Um eventuell entstandenes α-Naphtochinon in mit Wasserdampf nicht flüchtiges α-Naphtohydrochinon überzuführen, wurde dieser Rückstand reduziert. Anfänglich versuchte ich die Reduktion mit Hilfe von SO_2; dieser Weg führte jedoch nicht zum Ziel, da die Gelbfärbung des Naphtalins nicht verschwand. Ich behandelte deshalb den Rückstand mit Zinn und Salzsäure, wobei ich kurze Zeit unter Rückfluss kochte. Bei dieser Reduktion wurde der gelbe Rückstand vollständig weiss. Ich unterwarf ihn von Neuem der Destillation mit Wasserdampf, wobei das unveränderte Naphtalin im Destillat rein zurückgewonnen wurde (Smp. 79—80°). Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Teil wird mit Aether extrahiert und nach dem Abdampfen des letzteren mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxydiert. Bei der Destillation mit Wasserdampf erhielt ich reines α-Naphtochinon vom Smp. 124°.

b. Das Filtrat zeigte eine schwache Gelbfärbung und gab bei der Extraktion mit Aether Spuren von α-Naphtochinon.

II. Der mit Wasserdampf nichtflüchtige Teil bestand aus einem braunschwarzen amorphen Harz, das sich am Boden des Kolbens zusammenballte. Es wurde von der wässerigen Schicht abfiltriert:

a. Der Rückstand. Das amorphe Harz löste sich teilweise mit dunkelbrauner Farbe in Natronlauge. Beim Ansäuern fiel die Substanz als dunkelrote amorphe Fällung wieder aus. Der in Lauge nicht lösliche Teil bestand aus einem schwarzen amorphen Produkt und enthielt neben organischer Substanz das von der Elektrolyse herrührende Bleisulfat. Eine Bestimmung ergab einen Gehalt von 30% Bleisulfat.

Mit dem in Natronlauge löslichen Teil wurden folgende Versuche angestellt:

I. Reduktion in alkalischer Lösung. 1 g Substanz wurde in 1. n. Natronlauge gelöst, mit Zinkstaub versetzt und einige Zeit gekocht. Der überschüssige Zinkstaub wurde abfiltriert und dem Filtrat Salzsäure zugesetzt. Wiederum trat eine dunkelrote vollständig amorphe Fällung auf; es war also keine Veränderung durch die Reduktion eingetreten.

II. Oxydation in saurer Lösung. 1 g Substanz wurde mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure unter Rückflusskühlung eine Viertelstunde lang erhitzt. Es trat aber keine Veränderung auf. Bei einem weiteren Versuch kochte ich ungefähr eine Stunde lang. Die hellrot gewordene Substanz abfiltriert und gut ausgewachsen. Sie war aber immer noch vollständig amorph und konnte aus keinem organischen Lösungsmittel kristallisiert erhalten werden.

Ich versuchte auch, die ursprüngliche Substantz durch Kochen in organischen Lösungmitteln unter Zusatz von Tierkohle zu reinigen; die Substanz blieb aber immer amorph. Bei der Destillation im Vacuum trat beim Erhitzen über 150° Verkohlung ein. Ohne Zweifel handelt es sich um ein Gemisch von hochmolekularen Oxydationsprodukten.

b. Das Filtrat war von hellbrauner Farbe. Es wurde mit Aether erschöpfend extrahiert. Nach dem

Abdampfen des letzteren blieb eine Spur einer braunen schmierigen Substanz zurück. Ich sammelte dieses Produkt von zahlreichen Elektrolysen und versuchte, durch Behandeln mit organischen Lösungsmitteln Kristallisation zu erzielen, was mir aber nicht gelang. Die Substanz zeigte beim Erhitzen mit Resorcin und Schwefelsäure schwache Fluoresceinreaktion. Da es sich eventuell um Phtalsäure handeln konnte, versuchte ich, die Substanz durch Sublimation zu reinigen. Ich konnte jedoch keine Sublimation beobachten und beim stärkeren Erhitzen trat Verkohlung ein.

Bei zahlreichen Versuchen beobachtete ich, dass sich beim Abkühlen des Elektrolyten auf Zimmertemperatur an der Wandung des Bleigefässes winzige Nädelchen von dunkelroter Farbe absetzten. Die von mehreren Elektrolysen gesammelten Nädelchen reinigte ich durch Umkristallisieren aus Petrolaether; der Schmelspunkt blieb aber immer unscharf (75—80°). Die Reaktion auf Phtalsäure fiel negativ aus. Bei Zusatz von Natronlauge zur alkoholischen Lösung der Substanz trat eine grünliche Färbung auf. Möglicherweise handelt es sich um das Additionsprodukt α-Naphtol-α-naphtochinon vom Smp. 94°.

Da die elektrochemische Oxydation von Naphtalin an Blei- und Platinanoden neben wenig α-Naphtochinon nur harzartige Produkte lieferte, versuchte ich die Oxydation von Naphtalin nach den Angaben des D. R. P. 152063 der Höchster Farbwerke.

Nachprüfung des D. R. P. 152063 der Höchster Farbwerke.

Nach Angaben dieses Patentes soll eine glatte Oxydation von Naphtalin zu α-Naphtochinon oder Phtalsäure möglich sein. Als Elektrolyt dient 20%ige Schwefel-

säure, die 2% Cerosulfat enthält; als Anode wird Blei verwendet. Die Kathode kann aus einem beliebigen im Elektrolyten unlöslichen Metall bestehen. Das Naphtalin wird in fein gepulvertem Zustand dem Elektrolyten zugesetzt. Die Temperatur beträgt 40—60°, die Stromdichte 1—2 Amp./m².

Unter diesen Bedingungen wurden folgende Versuche angestellt:

Versuch I. Ich benutzte einen Bleibecher, dessen Fläche 400 cm² betrug. Bei einer Stromstärke von 0,08 Amp. und einer Stromdichte von 0,0002 Amp./cm² wurden 0,64 g Naphtalin (1/200 Mol.) während 603 Minuten elektrolysiert. Die Aufarbeitung geschah wie in den vorhergehenden Versuchen, wobei ich Naphtochinon nur in Spuren erhielt. Der Elektrolyt enthielt 2% Cerosulfat.

Versuch II. Bei diesem Versuch arbeitete ich unter den gleichen Bedingungen wie in Versuch I und verwandte überdies eine Tonzelle, um die Reduktion des eventuell gebildeten Naphtochinons an der Kathode zu verhindern. Auch hier entstanden nur Spuren von Naphtochinon.

Dieser Misserfolg veranlasste mich zu folgendem Versuch.

Rein chemische Oxydation von Naphtalin mit Hilfe von Cerisulfat. Titrestellung der Kaliumpermanganat-Lösung mit Natriumoxalat.

Angew. Natriumoxalat	Verbr. $KMnO_4$-Lösung (ca. 1/10 n.)
I. 0,2677 g	40,13 cm³
II. 0,3336 g	50,00 »

Titration I ergibt einen Sauerstoffwert pro cm³ Kaliumpermanganat-Lösung von 0,0007963 g Sauerstoff, Titration II 0,0007966 g. Das Mittel beträgt 0,00079645 g.

Ich stellte eine Cerôsulfat-Lösung dar mit einem Schwefelsäuregehalt von 30%.

Gravimetrische Gehaltsbestimmung dieser Lösung: 5 cm^3 dieser Lösung wurden in einem Becherglas erwärmt und mit Ammoniak versetzt. Der entstandene Niederschlag von Cerohydroxyd wurde nach dem Absetzen abfiltriert, getrocknet, geglüht und als CeO_2 bestimmt. Gefundenes Cerdioxyd = 0,2725 g, der Gehalt der Lösung betrug somit 9% Cerosulfat.

Oxydation der Cerosulfat-Lösung: 480 cm^3 dieser Lösung oxydierte ich nach der Vorschrift Ernst Mühlbachs (Ueber die Elektrolyse von Cerosalzen, Diss. München 1903). Die Stromstärke betrug 0,3 Amp., die Stromdichte 0,01 Amp./cm^2, die Strommenge 132 Minuten à 0,3 Amp. Die Kathode bestand aus einem Bleirührer, an dem eine Tonzelle befestigt war, die rotierte. Als Anode diente ein Bleiblech, dessen Fläche 30 cm^2 betrug. Im Coulombmeter schied sich 0,9116 g Kupfer ab.

Titrimetrische Bestimmung der oxydierten Lösung: 20 cm^3 H_2O_2-Lösung verbrauchten 10,1 cm^3 Kaliumpermanganat-Lösung. Daraus ergab sich ein Sauerstoffwert pro cm^3 H_2O_2-Lösung von 0,0004 g oder 0,0142 g Cerosulfat.

10 cm^3 der oxydierten Cerosulfat-Lösung verbrauchten 8,3 cm^3 H_2O_2-Lösung. In 480 cm^3 dieser Cerosulfat-Lösung sind somit 5,66 g Cerosulfat zu Cerisulfat oxydiert worden. Da das abgeschiedene Kupfer 0,9116 g beträgt, sollten theoretisch 8,14 g Cerosulfat oxydiert worden sein. Es ergibt sich also eine Ausbeute von 69,54%.

Die in 450 cm^3 enthaltene Cerisulfatmenge entspricht 0,15 g Sauerstoff, sie genügt, um 0,4 g Naphtalin in α-Naphtochinon überzuführen.

450 cm^3 der oxydierten Lösung wurden in einem Rundkolben erwärmt und mit 0,6 g Naphtalin in fein gepulvertem Zustand versetzt. Die intensiv gelbe Lösung von Cerisulfat hellt sich zusehends auf und sofort beginnt die Abscheidung von Cerosulfat, das in der Hitze sehr schwer löslich ist. Nach einer Viertelstunde war die Oxydation beendigt. Das ausgefallene Cerosulfat wurde abfiltriert und der Rückstand mit Aether ausgeschüttelt. Das Filtrat wurde ebenfalls mit Aether extrahiert und die beiden Aetherextrakte nach dem Abdampfen des Aethers der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Es ging schwach gelb gefärbtes Naphtalin mit dem Wasserdampf über. Es wurde mit Zinn und Salzsäure behandelt und so von dem gebildeten α Naphtochinon getrennt. Das zurückerhaltene Naphtalin betrug 0,32 g, das gebildete α-Naphtochinon 0,054 g. Bei der Destillation mit Wasserdampf blieb ein harziger Rückstand von 0.20 g. Diese Versuchsanordnung hat den Nachteil, dass man in einer Lösung mit einem Schwefelsäuregehalt von 30% die Oxydation des Naphtalins vornehmen muss, wobei ohne Zweifel ein Teil des gebildeten α-Naphtochinons durch die Schwefelsäure verändert wird (Liebermann'sches Kondensationsprodukt).

Dieser Versuch zeigt, dass es sich bei der Oydationsmethode nach D. R. P. 152063 um eine rein chemische Oxydation des Naphtalins durch Cerisulfat handelt.

Oxydationsversuche von α-Naphtol.

Als Oxydationsprodukt von Naphtalin konnte ich α-Naphtochinon nachweisen. Nach Oxydationsschema II würde die Bildung des α-Naphtochinons über α-Naphtol und α-Binaphtol gehen. Ferner konnte ich bei zahlreichen Elektrolysen von Naphtalin dunkelrote Nädelchen in geringen Mengen beobachten. Die qualitative

Reaktion stimmte auf das Additionsprodukt α-Naphtol-α-naphtochinon. Es entsteht also primär aus dem Naphtalin α-Naphtol. Letzteres wird infolge seiner Löslichkeit rasch weiteroxydiert zu α-Naphtochinon, das sich dann seinerseits mit noch vorhandenem α-Naphtol zu dem oben genannten Additionsprodukt vereinigt. Ob das α-Naphtol über α-Binaphtol zu α-Naphtochinon oxydiert wird, oder ob intermediär α-Naphtohydrochinon entsteht, konnte ich nicht feststellen. Ich hoffte, diese Fragen durch Oxydation von α-Naphtol entscheiden zu können.

Vorversuche.

Die ersten Versuche zeigten mir, dass das α-Naphtol schon bei Zimmertemperatur infolge seiner Löslichkeit angegriffen wird, doch konnte das α-Naphtol-α- naphtochinon nur in Spuren isoliert werden (Versuchsreihe I und II). Ich arbeitete an Bleielektroden; die Kathode bestand aus einem Bleirührer, als Anode diente ein Bleibecher. Dieser wurde durch einen Hartbleideckel verschlossen. Als Elektrolyt dient 1 n. Schwefelsäure. Da ich das α-Naphtol-α-naphtochinon nur in Spuren erhielt, ging ich zur Elektrolyse bei erhöhter Temperatur über.

Hauptversuche.

Es wurden jeweilen 7,2 g (1/20 Mol.) α-Naphtol in 1 n. Schwefelsäure bei einer Temperatur von 96—97° (Smp. des α-Naphtols) elektrolysiert. Bei diesen Versuchen verwandte ich ein Diaphragma. Bei einer Strommenge von 322 Ampèreminuten und einer Stromdichte von 0,025 Amp./cm² entstand maximal 0,18 g α-Naphtol-α-naphtochinon, während bei längerer Elektrolysendauer dieser Körper bis auf 0,05 g zurückging. Die Harzbildung war schon bei Zimmertemperatur, wie die Vorversuche zeigten, sehr stark. Die nachstehende Tabelle gibt eine Uebersicht der erhaltenen Resultate:

α-Naphtol zurück	roter Körper Smp. 94°	mit Aether extrahiert NaOH löslich
Versuchsreihe I	Stromstärke 1 Amp.,	Stromdichte 0,005 Amp./cm²
3,15 g	Spuren	1,24 g
4,20 g	»	0,95 g
4,14 g	»	0,86 g
Versuchsreihe II	obige Bedingungen, jedoch 966 Amp.-min.	
3,72 g	Spuren	1,50 g
3,25 g	»	2,24 g
3,14 g	»	2,40 g
Versuchsreihe III	Stromstärke 1 Amp.,	Stromdichte 322 Amp.-min.
2,80 g	0,002 g	2,95 g
2,24 g	0,004 g	3,21 g
2,32 g	0,004 g	2,41 g
Versuchsreihe IV	Stromstärke 1 Amp., 483 Amp.'min.	Stromdichte 0,005 Amp./cm²
1,42 g	0,002 g	4,72 g
1,68 g	0,001 g	4,96 g
1,63 g	0,001 g	5,20 g
Versuchsreihe V	Stromstärke 1 Amp.., 644 Amp.'min.	Stromdichte 0,005 Amp./cm²
1,20 g	0,0008 g	4,43 g
1,12 g	0,0006 g	4,62 g
1,10 g	0,0005 g	4,78 8
Versuchsreihe VI	Stromstärke 1 Amp. 322 Amp.-min.	Stromdichte 0,025 Amp./cm²
1,52 g	0,18 g	4,93 g
1,20 g	0,15 g	5,19 g
1,28 g	0,10 g	5,04 g
Versuchsreihe VII	Stromstärke 1 Amp., 481 Amp./cm²	Stromdichte 0,025 Amp.-min.
1,05 g	0,12 g	5,86 g
0,80 g	0,07 g	6,14 g
0,78 g	0,05 g	6,36 g

α-Naphtol zurück	roter Körper Smp. 94°	mit Aether extrahiert NaOH löslich
Versuchsreihe VIII	Stromstärke 1 Amp., 644 Amp./cm²	Stromdichte 0,025 Amp.-min.
0,65 g	0,06 g	4,76 g
0,42 g	0,04 g	4,90 g
0,45 g	0,06 g	5,12 g
Versuchsreihe IX	Stromstärke 3 Amp., 214 Minuten	Stromdichte 0,075 Amp./cm²
1,42 g	0,07 g	5,28 g
1,20 g	0,05 g	5,43 g

Aufarbeitung der Elektrolysen.

Der stark gelb gefärbte Elektrolyt, dessen ungelöste Teile aus einem dunkelbraunen Oel bestehen, wurde der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Im Kühler setzte sich nach kurzer Zeit neben unverändertem α-Naphtol eine rote Substanz ab.

I. Der mit Wasserdampf flüchtige Teil. Das wässerige Destillat, das neben α-Naphtol feine rote Flöckchen enthält, wird filtriert.

a. Der Rückstand. Er ist teilweise intensiv rot gefärbt und wird im Exsiccator getrocknet. Von dem unveränderten α-Naphtol wird die rote Substanz durch Behandeln mit Ligroin getrennt. Es liegt die Vermutung nahe, dass es sich um eine Additionsverbindung des α-Naphtols mit α-Naphtochinon handelt, analog dem ebenfalls roten Phenochinon, mit dem es auch die grosse Flüchtigkeit teilt. Der Schmelzpunkt der mehrmals umkristallisierten Substanz liegt bei 94°. Eine Probe wird in verdünnter Schwefelsäure durch Erwärmen gelöst. Beim Abkühlen tritt Kristallisation in feinen roten Nädelchen ein. Die erwähnte Vermutung wird durch folgende Versuche geprüft:

Vorversuch. Eine Probe reines α-Naphtol wird mit einer Probe reinem α-Naphtochinon in verdünnter Schwefelsäure erwärmt, wobei Lösung eintritt. Beim Abkühlen entsteht eine leichte rote kristallinie Fällung. Derselbe Versuch wird in Ligroin wiederholt, wobei sich herausstellt, dass die Kristallisation in schönen bis zu ½ cm langen Nädelchen eintritt. Diese sind büschelförmig angeordnet und besitzen einen Smp. von 94°. Da α-Naphtol ebenfalls in Nadeln kristallisiert, und der Schmelzpunkt des erhaltenen Körpers nur 2° unter dem Schmelzpunkt des α-Naphtols liegt, frägt es sich, ob die Rotfärbung der Nädelchen nicht etwa durch Verunreinigungen bedingt ist. Die folgenden Versuche entscheiden diese Frage endgültig.

Versuch I. Es werden molekulare Mengen (1/400 Mol.) von α-Naphtol und α-Naphtochinon in Ligroin in der Wärme gelöst und die noch warmen Lösungen zusammengegeben. Beim Erkalten tritt Kristallisation in typisch roten Nädelchen ein, die einen Smp. von 94° zeigen.

Versuch II. Versuch I wird mit grösseren Mengen (1/80 Mol.) wiederholt. Die erhaltene Substanz zeigt wiederum einen Smp. von 94°.

Ein Misch-Schmelzpunkt von α-Naphtol mit dem in Versuch I und II erhaltenen roten Körper ergibt eine Schmelzpunktserniedrigung von ca. 10°, was beweist, dass der Smp. von 94° spezifisch für den roten Körper ist.

Zahlenwerte von Versuch I und II.

Versuch I: Molekulares Verhältnis 1 : 1

α-Naphtol (1/400 Mol.) 0,3602 g } je in 25 cm³
α-Naphtochinon (1/400 Mol.) 0,3952 g } Ligroin

Theor. Ausbeute an rot. Körper 0,7554 g
(bei Verhältnis 1 : 1)

Erhaltene Ausbeute:

sofort auskristallisiert	0,6379 g
aus der Mutterlauge	0,0295 g
Ausbeute an rotem Körper	0,6674 g Smp. 94°

Versuch II. Molekulares Verhältnis 1 : 1

α-Naphtol	(1/80 Mol.)	1,800 g	je in 50 cm³
α-Naphtochinon	(1/80 Mol.)	1,975 g	Ligroin
Theor. Ausbeute an rot. Körper (bei Verhältnis 1: 1)		3,775 g	

Erhaltene Ausbeute:

sofort auskristallisiert	2,940 g
aus der Mutterlauge	0,610 g
Ausbeute an rotem Körper	3,550 g Smp. 94°

Versuch III. Molekulare Mengen von α-Naphtol und α-Naphtochinon werden im Verhältnis 2 : 1 wie in den vorhergehenden Versuchen behandelt. Wieder entstehen rote Nädelchen, daneben aber auch einige Kristalligelchen von fast weisser Farbe, vermutlich überschüssiges α-Naphtol. Das Produkt zeigt einen Smp. von 89°; erst durch mehrfaches Umkristallisieren wird der Smp. von 94° erreicht.

Versuch IV. Versuch III wird mit grösseren Mengen wiederholt. Auch hier zeigen sich neben den roten Kristallen fast weisse Kristalligelchen, was beweist, das nicht alles α-Naphtol mit α-Naphtochinon in Reaktion getreten ist.

Zahlenwerte von Versuch III und IV.

Versuch III: Molekulares Verhältnis 2 : 1

α-Naphtochinon	(1/400 Mol.)	0,3952 g	je in 25 cm³
α-Naphtol	(1/200 Mol.)	0,7205 g	Ligroin
Theor. Ausbeute an rot. Körper (bei Verhältnis 2 : 1)		1,1157 g	

Erhaltene Ausbeute:

sofort auskristallisiert	0,8822 g
aus der Mutterlauge	0,0427 g
Ausbeute an krist. Produkt	0,9249 g

Versuch IV: Molekulares Verhältnis 2 : 1

α-Naphtol	(1/40 Mol.)	3,600 g	je in 50 cm³
α-Naphtochinon	(1/80 Mol.)	1,976 g	Ligroin

Theor. Ausbeute an rot. Körper 5,576 g
(bei Verhältnis 2 : 1)

Die bisherigen Untersuchungen bestätigen die Vermutung, dass es sich um ein Additionsprodukt analog dem Phenochinon handelt, aber mit dem grundsätzlichen Unterschied, dass auf eine Molekel α-Naphtochinon nur eine Molekel α-Naphtol kommt. Wir legen dem Additionsprodukt deshalb den Namen α-Naphtol-α-naphtochinon bei.

α-Naphtol-α-naphtochinon.

Diese Additionsverbidung entsteht bei der Einwirkung aequivalenter Mengen α-Naphtol und α-Naphtochinon. Die beiden Komponenten reagieren auch schon bei inniger Vermischung in trockenem Zustand. Die Kristallisation gelingt am besten aus Ligroin. Die Substanz hat einen charakteristischen nur ihr zugehörigen Schmelzpunkt von 94°. Sie löst sich in allen organischen Lösungsmitteln mit dunkelgelber Farbe. Es tritt also vermutlich sofort durch die Auflösung Spaltung in die Komponenten ein, da ja Lösungen von α-Naphtochinon gelb sind. Die Substanz ist leicht löslich in der Kälte in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol, Xylol und Eisessig. In Ligroin löst sie sich leicht in der Wärme, in der Kälte wenig.

Reaktion auf α-Naphtol-α-naphtochinon. Bei Zusatz eines Tropfens verdünnter Natronlauge zu der alkohlischen Lösung der Substanz tritt eine grünliche Färbung auf, die rasch in Braunviolett übergeht.

Ich versuchte nun, das Molekulargewicht zu ermitteln; dabei sah ich von ebullioskopischen Methoden ab, denn wenn das Additionsprodukt in Lösung leicht zerfällt, so ist es selbstverständlich in einer siedenden Lösung noch vollständiger in die Komponenten gespalten.

Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung.

Lösungsmittel: Benzol 9,87 g

	3,040°	
Gefrierpunkt des Benzols	3,035°	Mittel: 3,035°
	3,030°	
Gefrierpunkt des Benzols mit	2,310°	
α-Naphtol-α-naphtochinon (0,2196 g)	2,300°	Mittel: 2,305°
	Differenz	0,730°

Berechnung: $M = \frac{s}{d \cdot L} \cdot E$

s	=	Substanz in Grammen	0,2196 g
L	=	Lösungsmittel in kg	0,00987 kg
d	=	Temperaturerniedrigung	0,73°
E	=	Konstante für Benzol	5

$$M = \frac{5 \cdot 0{,}2196}{0{,}73 \cdot 0{,}00897} = 152{,}3$$

Molekulargewicht berechnet für $C_{20}H_{14}O_3$ 302

» gefunden 152,3

Das gefundene Molekulargewicht beträgt um eine Kleinigkeit mehr als die Hälfte des theoretischen. Dies beweist, dass sich das α-Naphtol-α-naphtochinon in

Lösungen schon bei der angewandten niedrigen Temperatur in die Komponenten spaltet, wofür auch die Gelbfärbung der Lösung spricht. Der Mittelwert aus den Molekulargewichten von α-Naphtol und α-Naphtochinon wäre 151.

Elementaranalyse des α-Naphtol-α-naphtochinon.

I. Molekulares Verhältnis der Komponenten 1 : 1.

Formel: $C_{20}H_{14}O_3$				
C (20) :	240,10	Log. 38 039	79,45%	C
H (14) :	14,11	» 14 953	4,67%	H
O (3) :	48	» 68 124	15,88%	O
	302,21	Log. 48 031	100,00%	

II. Molekulares Verhältnis der Komponenten 1 : 2
(α-Naphtochinon — α-Naphtol)

Formel: $C_{30}H_{22}O_4$				
C (30) :	360,15	Log. 55 648	80,69%	C
H (22) :	22,18	» 34 596	4,97%	H
O (4) :	64	» 80 618	14,34%	O
	446,33	Log. 64 966	100,00%	

Resultate:

	angew. Subst.	erh. CO_2	erh. H_2O	C%	H%
1. Analyse	0,1621 g	0,4708 g	0,0729 g	79,21	5,15
2. »	0,1566 »	0,4559 »	0,0648 »	79,40	4,63
3. »	0,1539 »	0,4481 »	0,0633 »	79,41	4,60
4. »	0,1804 »	0,5256 »	0,0679 »	79,46	4,21

Die Werte der 3. und 4. Analyse stimmen auf das Verhältnis 1 : 1. Den gleichen Beweis lieferten die Mischungsversuche, so dass wir dem α-Naphtol-α-naphtochinon die Formel I geben können.

Reduktionsversuche.

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab, dass die Additionsverbindung α-Naphtol-α-naphtochinon sehr locker ist. Es frägt sich nun, ob nicht durch Reduktion eine Trennung der beiden Komponenten erzielt werden kann. Die Komponente α-Naphtochinon müsste in das mit Wasserdampf nicht flüchtige α-Naphtohydrochinon übergehen, während das mit Wasserdampf flüchtige α-Naphtol abdestilliert werden könnte.

Die ersten Reduktionsversuche misslangen, was wohl auf die unerprobten Versuchsbedingungen zurückzuführen ist. Darauf führte ich die Reduktion unter ähnlichen Bedingungen aus, wie sie von Plimpton (Journal of the Chem. Society of London 37. 635. 1880) angewandt wurden. Die Reduktion und Destillation mit Wasserdampf lassen sich gleichzeitig durch folgende Versuchsanordnung vornehmen: In einem kleinen Destillierkolben mit weitem gekrümmtem Ansatzrohr wurde das α-Naphtol-α-naphtochinon mit conc. HCl, Wasser und Zinn zum Sieden erhitzt. Das Ansatzrohr wurde durch kontinuierliche Wasserzufuhr gekühlt. Das Destillat ist farblos und wird mit Aether extrahiert. Das nach dem Abdampfen des Aethers gewonnene α-Naphtol wird gewogen. Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Teil wird vom überschüssigen Zinn abfiltriert, mit Aether aufgenommen und nachher mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat zu α-Naphtochinon oxydiert, letzteres mit Wasserdampf destilliert und als solches gewogen. Diese Reduktionsversuche ergaben folgende Resultate:

Versuchsbedingungen:			
	Sn	= 0,5	g
	HCl conc.	= 5	cm^3
	Wasser	= 30	»

Versuch I:
Angewandte Substanz 0,0810 g

α-Naphtol	ber. 0,0386 g	α-Naphtochinon	ber. 0,0424 g
»	gef. 0,0320 g	»	gef. 0,0250 g

Versuch II:
Angewandte Substanz 0,0572 g

α-Naphtol	ber. 0,0273 g	α-Naphtochinon	ber. 0,0299 g
»	gef. 0,0220 g	»	gef. 0,0121 g

Die zu niedrigen Resultate sind verständlich, wenn man die Schwierigkeiten der Reduktion von α-Naphtochinon berücksichtigt, wobei ja unter Umständen α-Dinaphtyldihyrochinon entsteht, das natürlich nicht glatt zu α-Naphtochinon zurückoxydiert werden kann (B. 17, 3025, 1884).

Eine Durchsicht der Literatur ergab, dass das α-Naphtol-α-naphtochinon schon einmal durch direkte Vereinigung der Komponenten dargestellt worden ist durch Kurt H. Meyer (B. 42, 1153, 1909). Dieser Autor gibt als Schmelzpunkt 97° an. Ich erhielt einen Schmelzpunkt von 94° nach vorhergehenden Sintern. α-Naphtol schmilzt am gleichen Thermometer bei 96°, sintern bei 95,5°. Kurt H. Meyer hat das Verhältnis der Komponenten durch eine jodometrische Chinonbestimmung ermittelt. Seine sehr knappen, durch keine Elementaranalyse gestützten Angaben werden durch meine Versuche in erwünschter Weise vervollständigt und abgeschlossen.

Für das von mir untersuchte Problem, elektrochemische Oxydation des Naphtalins, bringt das rote α-Naphtol-α-Naphtochinon den Beweis, dass bei der elektrochemischen Oxydation des α-Naphtols wie bei derjenigen des Naphtalins α-Naphtochinon entsteht, das aber unter diesen Umständen nicht als solches, sondern in Verbindung mit unangegriffenem α-Naphtol als

rotes Additionsprodukt erhalten wird. Ungefähr zur gleichen Zeit wie ich stellte Kashichi Ono (Memoirs oft the College of Science, Kyoto Imperial University) das α-Naphtol-α-naphtochinon ebenfalls durch Elektrolyse von α-Naphtol dar. Die auf diese Arbeiten bezügliche Literatur gelangte aus begreiflichen Gründen erst viel später zu meiner Kenntnis. Dieser Autor arbeitete in organischen Lösungsmitteln. Er konnte bei Zimmertemperatur bei der Elektrolyse in Aceton-Schwefelsäure-Lösung neben α-Naphtochinon auch Phtalsäure nachweisen. Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Rückstand bildete eine dunkelviolette Substanz, die mit Eisenchlorid eine blaue Färbung zeigte. Durch Destillation mit Zinkstaub erhielt er α,α-Binaphtyl, so dass also α-Binaphtol in diesem Rückstand vorliegt. Der Rückstand meiner Elektrolysen ergab keine Färbung mit Ferrichlorid.

II. Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Teil besteht aus einem braunschwarzen, vollständig amorphen Produkt. Dieses wird von der gelb gefärbten Flüssigkeit durch Filtrieren getrennt.

a) Das Filtrat wird mit Aether extrahiert. Nach dem Abdampfen des Aethers bleibt ein kleiner Rückstand, der aus α-Naphtochinon besteht.

b) Der Rückstand wird nach dem Trocknen mit Aether im Soxhletapparat extrahiert. Diese amorphe Masse besteht wahrscheinlich aus höher molekularen oder sauerstoffreicheren Produkten. Da die völlig harzige Masse selbst nicht bearbeitet werden konnte, versuchte ich, eine eventuelle Trennung ihrer Bestandteile vorzunehmen. Der Schmelzpunkt der Substanz schwankt zwischen 100 und 160°. In Alkali löst sie sich mit dunkelbrauner Farbe ; beim Ansäuern tritt eine dunkelrote, vollständig amorphe Fällung auf. Sie zeigt

also im wesentlichen dieselben Eigenschaften, die wir bei dem mit Wasserdampf nicht flüchtigen Teil der Naphtalin-Elektrolysen beobachten konnten. Reduktion und Acetylierung ergaben folgendes: Es entstand ein grünliches Acetylprodukt. Das nach mehrmaligem Behandeln mit Eisessig als schwach gelbliche Fällung erhaltene Produkt zeigte aber keinen scharfen Schmelzpunkt. 3 g Substanz werden mit 6 g wasserfreiem Natriumacetat, 40 g Essigsäure-Anhydrid und 9 g Zinkstaub acetyliert und zugleich reduziert. Dauer der Acetylierung ca. 30 Minuten. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen und einige Stunden stehen gelassen. Darauf wird filtriert und der Niederschlag in kochendem Eisessig gelöst. Die Lösung in Eisessig ist rotbraun und fluoresciert grünlich. Um alle Zinkverbindungen vollständig zu entfernen, wird nochmals in Wasser gegossen, abfiltriert und gut gewaschen. 3 g Substanz ergaben 2,5 g Acetylprodukt.

Prüfung auf anorganische Bestandteile: 0,1139 g Acetylprodukt ergaben 0,0004 g Asche. Die Menge der anorganischen Verunreinigung ist also ganz unbedeutend. In organischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich ausser in Ligroin. Es konnte kein kristallisiertes Produkt gefasst werden.

Oxydationsversuche von α-Naphtochinon.

Bei der Elektrolyse von Naphtalin und α-Naphtol entstand neben wenig α-Naphtochinon ein mit Wasserdampf nicht flüchtiger fester Bestandteil, der zum grössten Teil in Alkali sich löste. Er besteht ohne Zweifel aus hochmolekularen Oxydationsprodukten. Möglicherweise könnte er aus dem gebildeten α-Naphtochinon durch Weiteroxydation entstanden sein, oder

aber auch durch Weiteroxydation des α-Naphtols in einer andern Richtung. Es frägt sich nun, ob α-Naphtochinon bei der elektrochemischen Oxydation ebenfalls derartige Produkte liefert oder eventuell direkt zu CO_2 und Wasser abgebaut wird.

Vorversuche.

Anfänglich elektrolysierte ich das α-Naphtochinon bei Zimmertemperatur, doch wurde es nur spurenweise verändert. Ich ging deshalb zur Elektrolyse bei erhöhter Temperatur über.

Hauptversuche.

Bei diesen Versuchen arbeitete ich anfänglich mit einer Strommenge, die theoretisch zur Bildung von Oxynaphtochinon notwendig ist. Ich elektrolysierte jeweilen 3,95 g α-Naphtochinon (1/40 Mol.), die Temperatur betrug 79—80°, Anoden- und Kathodenraum waren durch eine Tonzelle von einander getrennt. Es war mir hauptsächlich daran gelegen, grössere Mengen des ätherlöslichen Produktes zu erhalten, aus denen ich den weiter unten beschriebenen Körper vom Smp. 248° isolieren konnte. Bei 322 Ampèreminuten und einer Stromdichte von 0,025 Amp./cm² erhielt ich maximal 1,82 g ätherlösliches Produkt.

Die nachstehende Tabelle gibt eine Uebersicht der erhaltenen Resultate.

Elektrolyt heiss filtr.		Rückst. I mit Petroläther extr.		Rückst. II mit Aether extr.	
Rückst. I	Filtrat	Rückst. II	α-$C_{10}H_6O_2$ zurück	unlösl.	lösl.
Versuchsreihe I 161 Amp.-min.					
3,56 g	0,032 g	0,75 g	2,73 g	0,23 g	0,48 g
3,30 g	0,051 g	0,85 g	2,36 g	0,25 g	0,54 g
3,62 g	0,038 g	1,08 g	2,49 g	0,45 g	0,56 g

Elektrolyt heiss filtr.		Rückst. I mit Petroläther extr.		Rückst. II mit Aether extr.	
Rückst. I	Filtrat	Rückst. II	α-$C_{10}H_6O_2$ zurück	unlösl.	lösl.
Versuchsreihe II 322 Amp.-min.					
3,61 g	0,042 g	2,15 g	1,42 g	0,60 g	1,53 g
3,88 g	0,061 g	2,30 g	1,50 g	0,72 g	1,61 g
4,14 g	6,065 g	2,64 g	1,43 g	0,75 g	1,82 g
Versuchsreihe III 483 Amp.-min.					
2,65 g	0,0035 g	1,86 g	0,77 g	0,61 g	1,22 g
2,57 g	0,0030 g	1,66 g	0,82 g	0,53 g	1,10 g
2,60 g	0,0042 g	1,55 g	0,93 g	0,62 g	0,81 g
Versuchsreihe IV 563 Amp.-min.					
2,25 g	0,0026 g	1,78 g	0,45 g	1,21 g	0,53 g
2,36 g	0,0015 g	1,71 g	0,58 g	1,03 g	0,48 g
2,42 g	0,0028 g	1,83 g	0,52 g	1,32 g	0,43 g
Versuchsreihe V, bei Zimmertemperatur, 1287 Amp.-min.					
3,65 g	0,04 g	0,43 g	3,20 g	0,27 g	0,15 g
3,60 g	0,02 g	0,46 g	2,95 g	0,32 g	0,12 g

Aufarbeitung der Elektrolysen.

Die ersten Elektrolysen arbeitete ich wie folgt auf: Der Elektrolyt wurde der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Teil bestand aus einem dunkelvioletten amorphen Körper. Trotzdem ich nur mit einer Strommenge von 161 Ampèreminuten gearbeitet hatte, erhielt ich nur wenig unverändertes α-Naphtochinon zurück. Ich kam deshalb auf die Vermutung, dass das α-Naphtochinon bei der Destillation mit Wasserdampf unter dem Einfluss der Schwefelsäure verändert wird. In der Literatur fand ich eine Angabe, dass α-Naphtochinon, mit 50%iger Schwefelsäure erwärmt, ein violettes Kon-

densationsprodukt liefere (Liebermann B. 18, 967, 1885). Ein Probeversuch ergab, dass 1 g α-Naphtochinon in 1 n. Schwefelsäure bei der Destillation mit Wasserdampf 0,85 g dunkelvioletten Rückstand lieferte, während nur 0,06 g α-Naphtochinon zurückerhalten wurden.

Deshalb sah ich bei weitern Versuchen von einer Trennung mit Hilfe von Wasserdampf ab und verwandte nachstehende Trennungsmethode: Der Elektrolyt wurde heiss filtriert und mit wenig heissem Wasser nachgewaschen.

I. Das Filtrat ist gelb gefärbt und wird mit Aether extrahiert. Nach dem Abdampfen des Aethers bleibt ein geringer Rückstand, der saure Reaktion zeigt. Durch vorsichtiges Behandeln mit Petroläther wird er fast farblos und gibt beim Erhitzen mit Resorcin und conc. Schwefelsäure Fluorescein. Ich trennte den Körper von den noch beigemengten Spuren α-Naphtochinon durch Behandeln mit Chloroform. Durch Sublimation erhielt ich Phtalsäure-Anhydrid vom Smp. 128°.

II. Der Rückstand (Rückstand I). Er besteht aus einem ockerfarbigen Produkt, das vorläufig noch unverändertes α-Naphtochinon enthält. Es wird im Exsiccator gut getrocknet und darauf im Soxlet-Extraktionsapparat mit Petroläther extrahiert, wobei das unveränderte α-Naphtochinon in Lösung geht und so zurückgewonnen wird. Der in Petroläther nicht lösliche Teil (Rückstand II) ist von dunkelbrauner Farbe und vollständig amorph. Er wird mit Aether extrahiert, in dem er sich teilweise mit roter Farbe löst.

a) Der in Aether unlösliche Teil besitzt keinen bestimmten Schmelzpunkt. Er enthält neben organischen Bestandteilen auch das von den Elektro-

lysen herrührende Bleisulfat. Eine Bestimmung ergab folgende Zusammensetzung:

angew. Substanz	0,5093 g
organ. Bestandteile	0,3252 g
anorg. »	0,1841 g

Diese organischen Bestandteile sind in Aether vollständig unlöslich. In Aceton sind sie löslich und bilden nach dem Verdampfen des Lösungsmittels eine schmierige amorphe Masse, die bei längerem Stehen im Exsiccator nachträglich fest wird. Ich versuchte Acetylierung, erhielt aber ein vollständig amorphes Produkt. Bei der Vacuumdestillation trat Verkohlung ein. Ohne Zweifel handelt es sich um ein Gemisch hochmolekularer Oxydationsprodukte, die sich wohl kaum trennen lassen.

b) Der in Aether lösliche Teil wird nach dem Abdampfen des Aethers mit aufgeschlämmtem Bariumcarbonat gekocht, in dem er sich teilweise mit tiefroter Farbe löst. Die Lösung wird heiss filtriert und dies so lange wiederholt, bis das Filtrat nur noch schwach rot gefärbt ist. So erhielt ich eine verdünnte Bariumsalz-Lösung, die ich durch Eindampfen unter vermindertem Druck konzentrierte. Durch Zusatz von Salzsäure entstand eine rote amorphe Fällung.

In Bariumcarbonat lösliches Produkt aus dem Aether löslichen Teil.

angewandt Aether löslich	Bariumcarbonat löslich mit Salzsäure gefällt
2,00 g	0,45 g
2,50 g	0,49 g
2,20 g	0,41 g
2,15 g	0,50 g
2,00 g	0,46 g

angewandt Aether löslich	Bariumcarbonat löslich mit Salzsäure gefällt
3,00 g	0,72 g
2,70 g	0,62 g
3,50 g	0,85 g
3,00 g	0,67 g

Die Substanz war aber noch nicht einheitlich. Durch Behandeln mit Tierkohle und organischen Lösungsmitteln konnte ich schliesslich aus absolutem Benzol einen roten Körper isolieren, der nach häufigem Umkristallisieren einen Smp. von 248° zeigte. Die Elementaranalysen lieferten anfänglich keine übereinstimmenden Resultate. Obwohl ich die Substanz mehrmals aus absolutem Benzol umkristallisiert hatte, zeigte sie immer einen kleinen Aschegehalt.. Die Substanz war sehr schwer verbrennbar.

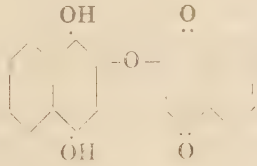
Elementaranalysen des roten Körpers vom Smp. 248°.

	angew. Subst.	erh. CO_2	erh. H_2O	C %	H %
1. Analyse	0,1045 g	0,2769 g	0,0397 g	72,61	4,27
Asche	0,0005 g				
2. Analyse	0,1070 g	0,2827 g	0,0339 g	72,53	3,57
Asche	0,0007 g				
Mikroanalysen:					
1. Analyse	3,278 mg	8,625 mg	1,120 mg	72,13	3,84
Asche	0,017 mg				
2. Analyse	3,395 mg	8,855 mg	1,090 mg	72,65	3,67
Asche	0,070 mg				

Die Analysen stimmen am besten zu der Formel $C_{20}H_{12}O_5$. Für diese Formel betragen der Kohlenstoffgehalt 72,27%, der Wasserstoffgehalt 3,64% und der Sauerstoffgehalt 24,09%.

Dass es sich nicht um ein Oxy-1,4-naphtochinon handeln konnte, zeigte schon der hohe Schmelzpunkt von 248°. 2-Oxy-1,4-naphtochinon besitzt einen Schmelzpunkt von 190° und kristallisiert in hellgelben glänzenden Nädelchen, die teilweise unzersetzt sublimieren. 5-Oxy-1,4-naphtochinon besitzt einen Schmelzpunkt von 151 -154° und kristallisiert in gelbroten bis braunroten Nadeln. Beim Behandeln mit conc. Schwefelsäure entsteht eine blutrote Färbung. 6-Oxy-1,4-naphtochinon kristallisiert in goldgelben Nadeln, die bei 170° unter Zersetzung schmelzen. Mit conc. Schwefelsäure tritt eine bordeauxrote Farbe auf, mit conc. Salzsäure scheiden sich blaugrüne Flocken ab. Alle diese Eigenschaften zeigte meine Substanz nicht. Ferner besitzen die isomeren Oxy-1,4-naphtochinone einen Gehalt von 68,96% C, 3,47% H und 27.57% O, was mit den durch die Elementaranalyse gefundenen Werten meiner Substanz auch nicht übereinstimmt.

Man könnte an ein chinhydronartiges Additionsprodukt denken, das sich aus α-Naphtochinon und 2-Oxy-1,4-naphtochinon zusammensetzte. Chinhydrone zersetzen sich aber beim Kochen mit Wasser, was ich bei obigem Körper nicht beobachten konnte. Sehr oft tritt auch in Lösung Dissoziation ein. So sind z. B. die Lösungen des Chinhydrons aus Chinon und Hydrochinon gelb, während die Lösungen des obigen Körpers immer eine dunkelrote Farbe aufwiesen. Eine andere Möglichkeit wäre die Bildung eines Körpers von der Formel:



Dieser Körper wäre als Hydrochinonabkömmling alkalilöslich. Als Kombination von Chinon und Hydro-

chinon müsste er rot sein, als Zweikernkörper hochschmelzend. Bei der Oxydation sollte er Phtalsäure liefern und sich aus α-Naphtochinon und 2-Oxy-1,4-naphtochinon darstellen lassen.

Um die Frage der Phtalsäurebildung zu entscheiden, stellte ich folgenden Oxydationsversuch an (Th. Diel & V. Merz, B 11, 1319, 1878): 0,5 g Substanz wurden in einem Kölbchen unter Rückflusskühlung mit Wasser gekocht und vorsichtig wenige Tropfen conc. Salpetersäure zugesetzt. Bei Zusatz der Säure löste sich die Substanz unter Braunfärbung. Nach und nach wurde die Lösung immer heller, bis sie fast farblos geworden war. Nachdem ich sie noch eine Viertelstunde erhitzt hatte, verdünnte ich sie mit Wasser und extrahierte sie nach dem Erkalten mit Aether. Nach dem Abdampfen des letzteren blieb ein kleiner fast weisser Rückstand, der, mit Resorcin und conc. Schwefelsäure erhitzt, Fluoresceinreaktion zeigte. Aus Alkohol umkristallisiert erhielt ich weisse Blättchen vom Smp. 203°. Damit wäre die Bildung von Phtalsäure als Oxydationsprodukt des obigen Körpers bewiesen.

Versuche über die Bildung des roten Körpers vom Smp. 248°.

Ich stellte das 2-Oxy-1,4-naphtochinon dar. Dieses wurde acetyliert, das entstandene 1,2,4-Trioxynaphtalintriacetat in alkoholischer Lösung im Kohlendioxydstrom verseift und das erhaltene 1,2,4-Trioxynaphtalin mit Bichromat und Schwefelsäure zu 2-Oxy-1,4-naphtochinon oxydiert. Ich hielt mich bei dieser Darstellung an die Angaben von J. Thiele & E. Winter (A. 311, 347, 1900). Das so erhaltene Trioxynaphtalin wurde aus Eisessig umkristallisiert, aus dem es in Form von gel-

ben Nadeln ausfiel und einen Schmelzpunkt von 190° zeigte. Bei dieser Verseifung des 1,2,4-Trioxynaphtalintriacetats entstand mehrmals eine kleine Menge einer vollständig weissen Substanz. Diese fiel oft schon in der alkoholischen Lösung, in der ich das Triacetat gelöst hatte, gegen Ende der Verseifung aus. Die alkoholische Lösung des 1,2,4-Trioxynaphtalins wurde mit Essigsäureaethylester, in dem es sich leicht löst, extrahiert und durch Abdunsten im Vacuumexsiccator das Lösungsmittel entfernt. Auch hier schied sich die weisse Substanz aus konzentrierten Lösungen in geringen Mengen ab. Die von mehreren Verseifungen gesammelte Substanz zeigte einen Schmelzpunkt von 190°. 1,2,4-Trioxynaphtalin ist äusserst empfindlich gegen Oxydationsmittel und wird schon durch den Luftsauerstoff zu 2-Oxy-1,4-naphtochinon oxydiert, dessen Schmelzpunkt nach den neuesten Angaben ebenfalls bei 190° liegt. Es konnte sich aber unmöglich um diesen Körper handeln, dagegen sprach schon die Farbe und die Beschaffenheit der Substanz. 2-Oxy-1,4-naphtochinon bildet gelbe Nadeln oder rote Kristalle, während der oben erwähnte Körper in weissen Blättchen erhalten wurde. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Eisessig erhöhte sich der Schmelzpunkt auf 205° (sintern bei 200°). Die so gereinigte Substanz ergab bei der Elementaranalyse folgende Werte:

	angew. Subst.	erh. CO_2	erh. H_2O	C %	H %
1. Analyse	0,1536 g	0,3686 g	0,0664 g	65,47	4,84
2. Analyse	0,1525 g	0,3653 g	0,0655 g	65,35	4,81

Das Mittel der Analysen ergibt einen Kohlenstoffgehalt von 65,41% und einen Wasserstoffgehalt von 4,82%. Es handelt sich also wahrscheinlich um ein partiell verseiftes Trioxynaphtalintriacetat. Die Werte für Trio-

xynaphtalindiacetat und Trioxynaphtalinmonoacetat sind folgende:

	Trioxynaphtalin-diacetat $C_{14}H_{12}O_5$	Analysen-Mittel	Trioxynaphtalin-monoacetat $C_{12}H_{10}O_4$
C %	64,59	65,41	66,03
H %	4,65	4,82	4,62
O %	30,76	29,77	29,35

Da mir nur geringe Mengen der Substanz zur Verfügung standen, konnte ich keine weitern Elementaranalysen vornehmen.

Mikro-Molekulargewichtsbestimmung nach K. Rast.
(B. 55, 1051, 1922).

Substanz	0,0080 g	Smp. 205°		
Campher	0,1026 g	Smp. 176°		176°
	Smp. der Mischung	163°		162,5°
	Differenz	I. 13°	II.	13,5°

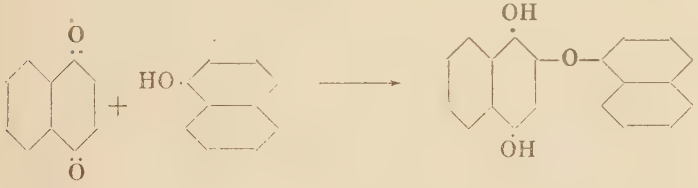
$$0{,}008 : 0{,}1026 = X : 1000$$
$$X = 77{,}97$$

I. $77{,}97 : M = 13 : 36{,}5$ $\quad M = 219$

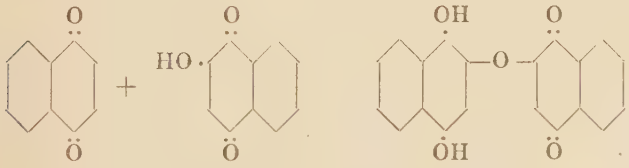
II. $77{,}97 : M = 13{,}5 : 36{,}5$ $\quad M = 211$

Für Trioxynaphtalinmonacetat berechnet sich ein Molekulargewicht von 218, während der Mittelwert aus den beiden Molekulargewichtsbestimmungen 215 ergibt. Es handelt sich also ohne Zweifel um das Trioxynaphtalinmonoacetat. Beim Erwärmen der Substanz in Alkali löste sie sich unter Braunfärbung. Sie wurde also verseift und es konnten aus dieser Lösung Spuren von 2-Oxy-1,4-naphtochinon vom Smp. 190° nachgewiesen werden.

S. Blumenfeld und P. Friedländer fanden, dass α-Naphtochinon in Eisessig-Lösung bei Zusatz von wenig verdünnter Schwefelsäure sich mit Phenol kondensiert (B. 30, 2563, 1897). Es wäre denkbar, dass sich α-Naphtochinon unter obigen Bedingungen mit 2-Oxy-1, 4-naphtochinon kondensieren könnte. Kondensation nach Friedländer:



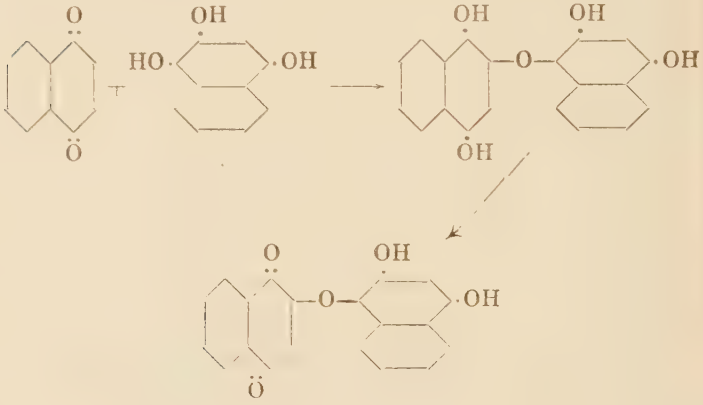
analog:



I. Versuch: 0,316 g α-Naphtochinon wurden in wenig Eisessig gelöst und eine Eisessig-Lösung von 0,348 g 2-Oxy-1,4-naphtochinon zugesetzt. Darauf wurde ein Tropfen verdünnte Schwefelsäure (1 : 1) zugegeben und leicht erwärmt. Bei Zusatz der Schwefelsäure trat eine leichte Dunkelfärbung auf und beim Erwärmen der Lösung ein Niederschlag. Der anfänglich dunkelbraune Niederschlag wurde nach und nach fast schwarz. Ich filtrierte sofort ab und trocknete das Produkt auf Tonteller im Exsiccator. Das Gewicht des Niederschlages betrug 0,6 g. Ein zweiter Versuch lieferte dasselbe Resultat. Ich versuchte nun, die amorphe Substanz durch Umkristallisieren zu reinigen, konnte aber kein kristallines Produkt fassen. Ich wiederholte den Versuch auch unter Zuhilfenahme von conc. Schwefelsäure als Kon-

densationsmittel, konnte aber keine einheitlichen Produkte fassen.

Es scheint also, dass die Friedländer'sche Kondensation nur in α-Stellung möglich ist. Deshalb versuchte ich, das α-Naphtochinon mit 1,2,4-Trioxynaphtalin zu kondensieren. Nachträglich müssten allerdings die beiden-ständigen Hydroxylgruppen zu Ketogruppen oxydiert werden, was eventuell von selbst eintreten würde, da die Bildung eines p-chinoiden Kerns vorliegt:



Versuche mit 1,2,4-Trioxynaphtalin.

0.316 g α-Naphtochinon wurden in wenig Eisessig gelöst und zu einer Lösung von 0.352 g 1,2,4-Trioxynaphtalin in Eisessig gegeben. Bei Zusatz eines Tropfens Schwefelsäure (1 : 1) trat sofort eine dunkelbraune Fällung auf, die beim Erwärmen noch vollständiger wird. Sie wird abfiltriert und getrocknet. Neben schmierigen Produkten erhielt ich aus dieser Fällung wenig 2-Oxy-1,4-naphtochinon vom Smp. 190°, das durch Oxydation des angewandten 1,2,4-Trioxynaphtalins entstanden war. Dieser Versuch wurde wiederholt unter Zusatz von 2 n.

Schwefelsäure und conc. Schwefelsäure. In beiden Versuchen erhielt ich eine Spur 2-Oxy-1,4-naphtochinon, während der Rest aus einem vollständig amorphen Produkt bestand, das ich nicht weiter reinigen konnte.

Da sich das 1,2,4-Trioxynaphtalin sehr leicht oxydiert, versuchte ich, das α-Naphtochinon durch Zusatz zur alkoholischen Lösung des zu verseifenden 1,2,4-Trioxynaphtalintriacetats mit dem Trioxynaphtalin zu kondensieren.

1.208 g 1,2,4-Trioxynaphtalintriacetat wurden in der eben nötigen Menge Alkohol in der Wärme gelöst und mit 0,704 g α-Naphtochinon versetzt. Diese Lösung wurde unter Rückflusskühlung im CO_2-Strom erhitzt und ca. 2 Tropfen verdünnte Schwefelsäure zugegeben. Nach und nach schied sich ein braunes Produkt ab. Nach einer halben Stunde wurde der Niederschlag nach dem Erkalten der Lösung abfiltriert und nach dem Trocknen mit Eisessig behandelt. Es gelang mir, einen kleinen Teil kristallin zu erhalten. Der Schmelzpunkt dieser Substanz lag bei 190°. Es wurde also auch bei diesem Versuch nur 2-Oxy-1,4-naphtochinon erhalten, ohne dass Kondensation mit α-Naphtochinon eingetreten wäre.

Oxydationsversuche von α-Methylnaphtalin.

Einleitung.

Die Homologen des Benzols sind oft schon Gegenstand der elektrochemischen Oxydation gewesen. Dabei hoffte man immer, durch Oxydation der Seitenkette zu Alkoholen, Aldehyden und Carbonsäuren zu gelangen. Es hat sich allerdings gezeigt, dass diese Produkte in schlechter Ausbeute erhalten werden. Die Homologen werden aber auch im Kern oxydiert, wobei hauptsächlich das p-ständige Wasserstoffatom angegriffen wird.

So erhielten z. B. Fr. Fichter und R. Stocker (B. 47, 2003, 1914) bei der Oxydation von Toluol Toluchinon, Hydrochinon, Phenol und nur geringe Mengen Benzaldehyd. Der anodische (atomare) Sauerstoff scheint also die Kernwasserstoffe zu bevorzugen, während durch chemische Oxydationsmittel (molekularer Sauerstoff) die Wasserstoffatome der Seitenkette angegriffen werden.

Aus diesen Gründen schien es interessant, α-Methylnaphtalin der elektrochemischen Oxydation zu unterwerfen, um festzustellen, ob ein ähnliches Verhalten wie bei den Benzolhomologen vorliege. Wie oben bereits erwähnt, werden im allgemeinen p-ständige Wasserstoffatome leicht durch den anodischen Sauerstoff oxydiert und es lag deshalb auf der Hand, in erster Linie das α-Methylnaphtalin, das ja ein solches Wasserstoffatom besitzt, zu untersuchen. Ferner bietet das α-Methylnaphtalin als Flüssigkeit den Vorteil, dass man auch bei niedriger Temperatur in Suspension arbeiten kann.

Vorversuche.

In den Vorversuchen wandte ich eine Strommenge von 161 Ampèreminuten an. Als Elektrolysenflüssigkeit diente 0,5 n. Schwefelsäure. Das angewandte α-Methylnaphtalin von der Gesellschaft für Teerverwertung, Duisburg, betrug 7,1 g (1/20 Mol.), doch traten bei diesen Elektrolysen, die ich ohne Diaphragma ausführte, immer Kontaktstörungen auf. Ich verwandte darauf 1 n. und 2 n. Schwefelsäure als Elektrolysenflüssigkeit, doch sank auch bei diesen Versuchen der Strom nach kurzer Zeit.

Hauptversuche.

Ich elektrolysierte nun unter Anwendung einer Tonzelle und erzielte damit konstanten Strom. Der Anolyt

bestand aus 0,5 n. Schwefelsäure, der Katholyt aus 4 n. Schwefelsäure. Als Anode diente ein Bleibecher mit einer Fläche von 200 cm^2, als Kathode ein Bleirührer, an dem eine Tonzelle befestigt war, die als Rührer verwendet wurde. Das angewandte α-Methylnaphtalin betrug wie in den Vorversuchen 7,1 g. Die folgende Tabelle gibt eine Uebersicht der erhaltenen Resultate.

α-Methylnaphtalin zurück	Wasserdampf nicht flüchtiger Teil
Versuchsreihe I.	(Vorversuche). 161 Amp.-min., Stromstärke 1 Amp., Stromdichte 0,005 Amp./cm^2, ohne Diaphragma, bei Zimmertemperatur.
6,52 g	0,16 g
6,80 g	0,12 g
6,61 g	0,09 g
Versuchsreihe II.	322 Amp.-min., Stromstärke 1 Amp., Stromdichte 0,005 Amp./cm^2, mit Diaphragma, bei Zimmertemperatur.
6,60 g	0,19 g
6,32 g	0,25 g
6,25 g	0,24 g
Versuchsreihe III.	322 Amp.-min., Stromstärke 1 Amp., Stromdichte 0,025 Amp./cm^2, mit Diaphragma, bei Zimmertemperatur.
6,28 g	0,32 g
6,30 g	0,48 g
6,35 g	0,56 g
Versuchsreihe IV.	161 Minuten, Stromstärke 2 Amp., Stromdichte 0,05 Amp./cm^2, mit Diaphragma, bei Zimmertemperatur.
6,61 g	0,20 g
6,57 g	0,22 g
6,45 g	0,18 g

α-Methylnaphtalin zurück	Wasserdampf nicht flüchtiger Teil
Versuchsreihe V.	80 Minuten, Stromstärke 3 Amp., Stromdichte 0,1 Amp./cm², mit Diaphragma, bei Zimmertemperatur.
6,91 g	0,08 g
6,82 g	0,12 g
6,56 g	0,07 g
Versuchsreihe VI.	322 Amp.-min., Stromstärke 1 Amp., Stromdichte 0,025 Amp./cm², mit Diaphragma, Temperatur 40—50°.
6,44 g	0,52 g
6,33 g	0,80 g
6,25 g	0,64 g
Versuchsreihe VII.	161 Amp.-min., Stromstärke 1 Amp., Stromdichte 0,025 Amp./cm², mit Diaphragma, Temperatur 80—90°.
5,62 g	1,05 g
5,10 g	1,06 g
4,85 g	0,95 g
Versuchsreihe VIII.	322 Amp.-min., Stromstärke 1 Amp., Stromdichte 0,025 Amp./cm², mit Diaphragma, Temperatur 80—90°.
5,45 g	1,25 g
5,22 g	1,35 g
5,28 g	1,14 g

Bei den folgenden Versuchsreihen wurden 28,4 g (1/5 Mol.) α-Methylnaphtalin elektrolysiert.

Versuchsreihe IX.	129 Minuten, Stromstärke 10 Amp., Stromdichte 0,025 Amp./cm², mit Diaphragma, Temperatur 80—90°.
20,00 g	4,75 g
18,20 g	4,67 g
17,85 g	5,04 g

α-Methylnaphtalin zurück	Wasserdampf nicht flüchtiger Teil
Versuchsreihe X.	193 Minuten, Stromstärke 10 Amp., Stromdichte 0,025 Amp./cm², mit Diaphragma, Temperatur 80—90°.
18,50 g	5,21 g
18,40 g	5,48 g
17,35 g	5,68 g
Versuchsreihe XI.	258 Minuten, Stromstärke 10 Amp., Stromdichte 0,025 Amp./cm², mit Diaphragma, Temperatur 80—90°.
16,87 g	4,21 g
17,25 g	3,72 g
17,15 g	3,65 g
Versuchsreihe XII.	387 Minuten, Stromstärke 10 Amp., Stromdichte 0,025 Amp./cm², mit Diaphragma, Temperatur 80—90°.
16,25 g	2,34 g
16,80 g	2,56 g
16,92 g	2,40 g

Aufarbeitung der Elektrolysen.

Nach verschiedenen Trennungsversuchen entschied ich mich für folgende Aufarbeitung der Elektrolysenprodukte: Der Elektrolyt wurde erschöpfend mit Aether extrahiert und nach dem Abdampfen des Aethers der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Diese Methode hat den Vorteil, das nicht veränderte α-Methylnaphtalin auf einfache Weise von der Hauptmenge der mit Wasserdampf nicht flüchtigen Oxydationsprodukte zu trennen.

I. Der mit Wasserdampf flüchtige Teil. Das überdestillierte α-Methylnaphtalin ist von dunkel-

brauner Farbe. Das Destillat wurde mit Aether erschöpfend extrahiert. Nach dem Abdampfen des Aethers blieb ein braunes Oel zurück, das der Vacuumdestillation unterworfen wurde. Ich verwandte bei der Vacuumdestillation einen Claisen-Destillationskolben mit hochliegendem Ansatzrohr. Der seitliche Hals wurde mit Glasrohrstückchen gefüllt. Auf diese Weise erhielt ich das unveränderte α-Methyliaphtalin rein zurück. Es destillierte bei 107—110° und 11 mm Druck über. Von 110—115° destillierte ein gelbgefärbtes Oel über. Es konnte sich also möglicherweise um α-Naphtaldehyd handeln, der einen Siedepunkt von 291,6° besitzt. Ich destillierte deshalb mehrere Portionen des zurückgewonnen α-Methylnaphtalins nochmals sorgfältig und sammelte die höheren Fraktionen. Diese wurden mit Bisulfit versetzt und nach dem Durchschütteln stehen gelassen. Ich erhielt jedoch keine Fällung. Ich destillierte die höhere Fraktion noch einmal und konstatierte, dass sie in der Hauptsache aus α-Methylnaphtalin bestand.

Der bei der Vacuumdestillation im Kölbchen zurückgebliebene geringe Rückstand erstarrte nach dem Erkalten zu einer dunkelroten amorphen Masse. Er zeigte die gleichen Eigenschaften wie der mit Wasserdampf nicht flüchtige Teil. In Natronlauge löste er sich mit intensiv blauer Farbe, die rasch in Dunkelbraun überging. Ich versuchte, die Substanz mit Hilfe der Vacuumdestillation zu einigen; dabei trat Verkohlung ein.

II. Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Teil besteht aus einer dunkelroten amorphen Substanz, die einen Schmelzpunkt von ca. 70° zeigt und sich in Natronlauge teilweise löst mit intensiv blauer Farbe, die rasch in Dunkelbraun übergeht. Beim Ansäuern tritt eine dunkelrote amorphe Fällung auf. Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Teil besteht also teilweise aus Oxykörpern. Anfänglich versuchte ich, die Trennung

der Oxykörper von den übrigen Bestandteilen in der Weise vorzunehmen, dass ich direkt mit 0,25 n. Kalilauge extrahierte. Das fein gepulverte Produkt wurde mit 0,25 n. Kalilauge gut ausgeschüttelt und nach dem Absetzen der nicht gelösten Teile abdekantiert. Diese Methode war zeitraubend und die erhaltenen Oxykörper waren durch das lange Stehen in alkalischer Lösung stark verändert. Ich versuchte deshalb, durch Abfiltrieren die Trennung der Oxykörper von den übrigen Bestandteilen vorzunehmen. Dabei wurde aber das Filter (auch Stoffilter) rasch undurchlässig und die Oxykörper verharzten vollständig. Deshalb acetylierte ich den gesamten Wasserdampf nicht flüchtigen Teil, um nachher durch Verseifung die Trennung von alkalilöslichen und alkaliumlöslichen Bestandteilen glatt vornehmen zu können.

Acetylierung des mit Wasserdampf nicht flüchtigen Teils.

Das im Exsiccator gut getrocknete und fein gepulverte Produkt wurde in Essigsäure-Anhydrid, in dem es sich mit dunkelroter Farbe löst, auf dem Wasserbad erwärmt. Auf 1 Teil Substanz wurden 5—6 Teile Essigsäure-Anhydrid angewandt. Die erwärmte Lösung wurde darauf mit 1—3 Tropfen conc. Schwefelsäure versetzt, wobei die rote Lösung augenblicklich in Dunkelbraun umschlägt. Sie wurde noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und darauf tropfenweise in viel Wasser gegossen, das gut gerührt wurde. Auf diese Weise erhielt ich ein hellbraunes Produkt in fein verteilter Form und teilweise als kristalline Fällung (Moiré). Wurde das acetylierte Produkt zu rasch in Wasser eingegossen, so ballte es sich in schmierigen Klumpen zusammen, die erst nach tagelangem Stehen fest wurden. Das hellbraune Produkt wurde noch eine Stunde tüch-

tig gerührt und über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tag wird abfiltriert und das Produkt durch wiederhaltes Auswaschen mit Wasser von der noch anhaftenden Essigsäure befreit. Durch Auskochen mit 0,25 n. Kalilauge und Filtration wird die Trennung der Oxykörper von den indifferenten Bestandteilen vorgenommen. Im Filtrate liessen sich die Oxykörper mit Salzsäure fällen. Sie zeigten eine dunkelrote Farbe und waren vollständig amorph. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 160—170°. Die Ergebnisse ihrer näheren Untersuchung folgen weiter unten.

Uebersicht über die Produkte der Acetylierung und Verseifung.

angew. Subst.	Acetyl-Produkt	KOH verseift lösl.	unlösl.	Aether extr. lösl.	unlösl.	Rohprod. a./Aceton
10 g	12 g	1,3 g	10 g	7,5 g	2 g	0,6 g
15 g	17 g	1,5 g	14,2 g	9 g	2,8 g	0,6 g
20 g	21 g	2 g	14 g	7,5 g	5,5 g	0,9 g
20 g	22 g	2,3 g	16 g	9 g	6.5 g	1.1 g

a) Der indifferente Teil. Der als solcher bezeichnete Rückstand, der in Alkali unlöslich ist, stellt eine graugelbe vollständig amorphe Masse dar. Er wurde im Soxhlet-Extractionsapparat mit Aether ausgezogen und so von weitern, im Aether unlöslichen Verunreinigungen getrennt. Die aetherische Lösung ist von dunkelbrauner Farbe. Die Extraction wird während mehreren Stunden fortgesetzt und mit frischen Aether so lange wiederholt, bis nichts mehr in Lösung geht. Diese Aetherextracte werden auf dem Wasserbade zur Sirupdicke eingedampft und darauf in eine Porzellanschale gebracht. Die letzten Reste des Aethers entfernt man am vorteilhaftesten durch mehrstündiges Stehenlassen

im Vacuum-Exsiccator. Beim Evacuieren bläht sich das Produkt auf und wird auf diese Weise vollständig getrocknet. Dieses aetherlösliche Rohprodukt besitzt eine hellbraune Farbe und ist vollständig amorph. Sein Schmelzpunkt liegt bei ca. 80°. Gegen Säuren und Basen verhält es sich vollkommen indifferent. In Wasser ist es unlöslich, während es sich in organischen Lösungsmitteln mit brauner Farbe leicht löst und aus konzentrierten Lösungen als schmierige braune Masse wieder ausfällt. Nach langen vergeblichen Kristallisationsversuchen gelang es mir, aus diesem harzartigen Produkt kleine Mengen einer kristallisierenden Substanz zu isolieren. Ich arbeitete dabei unter folgenden Vorsichtsmassregeln: Frisch destilliertes wasserfreies Aceton wurde in Eis abgekühlt und tropfenweise zu dem fein gepulverten gut getrockneten aetherlöslichen Produkt zugesetzt. Dabei gingen die schmierigen braunen Bestandteile zuerst in Lösung, während am Boden des Kölbchens sich ein kleiner Teil einer heller gefärbten Substanz anreicherte. Durch vorsichtiges Dekantieren wurden die gelösten dunkelbraunen Bestandteile entfernt und der Rückstand nochmals mit wenig Aceton behandelt. Darauf wurde rasch abfiltriert und das so erhaltene Produkt auf Tonteller im Vacuum-Exsiccator getrocknet. Es ist von hellgelber Farbe und schmilzt anfänglich gegen 130°. Zur weitern Reinigung wird es unter Rückfluss mit Tierkohle in Acetonlösung gekocht, diese Behandlung mehrmals wiederholt, bis der Schmelzpunkt konstant bleibt. Die durch kaltes Aceton herausgelösten braunen schmierigen Bestandteile liessen sich nicht weiter reinigen. Die aus Aceton kristallisierte Substanz besitzt einen Schmelzpunkt von 165°. Sie kristallisiert je nach der Konzentration der Lösungen in kurzen derben oder langen feinen Nadeln. Sehr oft tritt auch Kristallisation in Igelchen auf. Die Nadeln sind

einheitlich, da sie, ob länger oder kürzer, eine typische Endbegrenzung in Form einer unregelmässigen Zuspitzung aufweisen. In Kristallform ist die Substanz farblos, pulverisiert weiss. Sie löst sich leicht in organischen Lösungsmitteln, dagegen schwer in Aceton in der Kälte. In Wasser, Säuren und Alkalien ist sie vollständig unlöslich. In einem Gemisch von conc. Salpetersäure und Schwefelsäure löst sich die Substanz unter Rotfärbung. Beim Verdünnen mit Wasser entsteht eine schwache gelbe Fällung (Nitrokörper).

Vermutlich handelt es sich um einen Kohlenwasserstoff, der sich aus dem α-Methylnaphtalin durch Verkettung gebildet haben könnte. Die Elementaranalysen ergaben folgende Resultate:

Elementaranalyse des indifferenten Körpers Smp. 165°.

	angew. Subst.	erh. CO_2	erh. H_2O	C %	H %	Summe
1.	0,1530 g	0,5134 g	0,0892 g	91,52	6,52	98,04
2.	0,1722 g	0,5812 g	0,0962 g	92,05	6,25	98,30
3.	0,1590 g	0,5370 g	0,0824 g	92,11	5,79	97,90
4.	0,1890 g	0,6389 g	0,1072 g	92,19	6,35	98,54
5.	0,1582 g	0,5356 g	0,0916 g	92,33	6,48	98,81
6.	0,1500 g	0,5086 g	0,0849 g	92,47	6,33	98,80
			Mikroanalyse.			
7.	20,070 mg	67,735 mg	11,195 mg	92,05	6,24	98,29

Berechnete Werte für ein Dimethyldinaphtyl.

Formel:	$C_{22}H_{18}$		
C (22):	264,00	Log. 42160	93,57% C
H (18):	18,14	Log. 25864	6,43% H
	282,14	Log. 45046	100,00%

Ich bestimmte nun das Molekulargewicht der Substanz. Da ich nur über geringe Mengen des reinen Produktes verfügte, bediente ich mich der Mikro-Molekulargewichtsbestimmung nach K. Rast (B. 55, 1051, 1922).

Mikro-Molekulargewichtsbestimmung des indifferenten Körpers.

Substanz	0,0093 g	Smp. 165°	
Campher	0,0975 g	Smp. 171°	171°
	Smp. der Mischung	159°	158,5°
	Differenz	I. 12°	12,5°

$$0{,}0093 : 0{,}0975 = X : 1000$$
$$X = 95{,}3$$

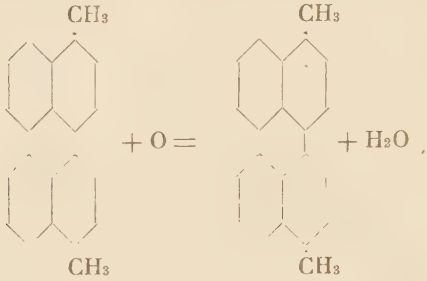
I. $95{,}3 : M = 12 : 36{,}5$ II. $95{,}3 : M = 12{,}5 : 36{,}5$

$M = 289{,}8$ $M = 278{,}2$

Wir erhalten einen Mittelwert von 284 als Molekulargewicht. Für Dimethyldinaphtyl berechnet sich ein Molekulargewicht von 282, so dass es sich ohne Zweifel um einen dimolekularen Körper handelt.

Die Elementaranalysen zeigen, dass der Körper noch einen sauerstoffhaltigen als Verunreinigung enthält, wenn die zu niedrigen Werte nicht durch Flüchtigkeit veranlasst sind. Die Differenz gegen 100 ist aber viel zu klein, als dass man daraus einen sauerstoffhaltigen Körper von obigem Molekulargewicht ableiten könnte.

Darum vermute ich, dass ein Dimethyldinaphtyl vorliege, entstanden im Sinne folgenden Schemas:



Dies ist insofern eine bedeutsame Beobachtung, als bisher in der Benzolreihe wohl viele Kernverknüpfungen durch elektrochemische Oxydation gefunden wurden, aber meist nur bei Phenolen; Kohlenwasserstoffe sind so noch nicht erhalten word. Allerdings beim Dimethylanilin und Diaethylanilin beobachteten Fr. Fichter und E. Rothenberger (Helv. V 166, 1922) auch Kernverknüpfung ohne Sauerstoffeintritt zum Tetramethylbenzidin und Tetraaethylbenzidin.

Versuche über die Darstellung von Derivaten des indifferenten Körpers vom Smp. 165°.

Ich versuchte nun, ob die Substanz mit Pikrinsäure eine Additionsverbindung liefert.

I. Versuch: Angewandte Substanz 0,282 g, angewandte Pikrinsäure 0,229 g. Molekulares Verhältnis 1 : 1. Die beiden Komponenten wurden getrennt in wenig Benzol gelöst und die warmen Lösungen zusammengegeben. Beim Erkalten kristallisierten die beiden Substanzen getrennt aus.

II. Versuch: Angewandte Substanz 0,282 g, angewandte Pikrinsäure 0,458 g. Molekulares Verhältnis

1 : 2. Die beiden Substanzen wurden wie in Versuch I behandelt. Wiederum kristallisierten sie getrennt aus.

Diese Versuche wurden auch in alkoholischer Lösung wiederholt; ich erhielt jedoch keine Pikrinsäureverbindung. Darauf versuchte ich, den Körper näher zu charakterisieren durch Darstellung eines Nitro- resp. Bromderivates.

I. Nitrierungsversuch: Ca. 3 cm³ conc. Salpetersäure wurden mit der gleichen Menge conc. Schwefelsäure versetzt und ca. 0,25 g des indifferenten Körpers zugegeben. Beim Erwärmen trat Lösung unter Rotfärbung ein. Darauf wurde mit Wasser verdünnt und der Körper mit Aether extrahiert. Ich erhielt wenig eines gelben nitrierten Produktes, das aber nicht kristallisiert erhalten werden konnte.

II. Bromierungsversuche: Ca. 0,25 g des indifferenten Körpers wurden im Reagenzglas mit wenig Brom erwärmt. Sofort tritt starke Bromwasserstoff-Entwicklung auf. Es wird noch kurze Zeit erwärmt und darauf das überschüssige Brom mit verdünnter Sodalösung entfernt. Das gelb gefärbte bromierte Produkt wird mit Wasser so lange ausgewaschen, bis sich im Filtrat kein Halogen mehr nachweisen lässt. Das Produkt zeigte starke Halogenreaktion. Ich wiederholte den Versuch mit 0,5 g Substanz und erhielt dabei 0,6 g bromiertes Rohprodukt. Darauf versuchte ich Kristallisation aus verschiedenen organischen Lösungsmitteln. Es zeigte sich dabei, dass der bromierte Körper am besten aus Benzollösung kristallisiert, und zwar in Form von weissen kristallinen Blättchen. Diese zeigten anfänglich einen Schmelzpunkt von 180°. Durch wiederholtes Umkristallisieren erhielt ich eine kleine Menge vom Schmelzpunkt 230°. Aus der Mutterlauge konnte ich noch weitere Teile der bromierten Substanz zurückgewinnen, die

aber trotz wiederholtem Behandeln mit Benzol nicht kristallisierten. Sie enthielten eine gelbe harzige Verunreinigung. Ohne Zweifel verharzt die Substanz teilweise bei dieser forcierten Bromierung. Ich ging deshalb zur Bromierung in organischen Lösungsmitteln über.

Bromierung in Tetrachlorkohlenstoff: 0,14 g Substanz wurden in der nötigen Menge Tetrachlorkohlenstoff gelöst und ca. 0,16 g Brom zugesetzt. Darauf wird unter Rückfluss 2—3 Stunden gekocht, der Tetrachlorkohlenstoff abgedampft und der Rückstand vom überschüssigen Brom befreit. Das erhaltene bromierte Rohprodukt beträgt 0,18 g. Es wird mehrmals aus Benzol umkristallisiert und zeigt schliesslich einen Schmelzpunkt von 230°. Erhaltenes kristallisiertes Produkt 0,13 g. Die Bestimmung des Bromgehaltes ergab folgenden Wert:

Brombestimmung.

angew. Subst. 0,1025 g erh. Silberbromid 0,0771 g
Bromgehalt = 32,01%

Berechnete Werte für ein Dibromdimethyldinaphtyl.

Formel:	$C_{22}H_{16}Br_2$		
C (22):	264,00	Log. 42160	60,00% C
H (16):	16,13	Log. 20763	3,67% H
Br (2):	159,84	Log. 20369	36,33% Br
	439,97	Log. 64342	100,00%

Ein Dibromderivat des Dimethyldinaphtyls zeigt also einen Bromgehalt von 36,33%. Vermutlich hat bei dieser milden Bromierung das Brom nicht genügend reagiert oder aber die bromierte Substanz ist nicht rein. Da bei wiederholtem Umkristallisieren der Substanz keine

Aenderung des Schmelzpunktes eintrat, musste ich annehmen, dass die Substanz nicht genügend bromiert sei.

Ich setzte deshalb einen weiteren Versuch an, wobei ich mit einem kleinen Ueberschuss von Brom 10—12 Stunden lang unter Rückfluss erhitzte. Die angewandte Substanz betrug 0,30 g, das erhaltene bromierte Rohprodukt 0,42 g. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus absolutem Benzol zeigte der bromierte Körper einen Schmelzpunkt von 240°. Dieses Produkt kristallisierte ebenfalls in weissen Schüppchen. Eine Mikro-Brombestimmung ergab einen Bromgehalt von 34,45%. Die angewandte Substanz betrug 17,505 mg, das erhaltene Silberbromid 14,170 mg. Eine Makro-Brombestimmung ergab einen Gehalt von 37,01%. Die angewandte Substanz betrug 0,0460 g, das erhaltene Silberbromid 0,0400 g. Der letzterhaltene Wert dürfte als Beweis für die Formel $C_{22}H_{16}Br_2$ angesehen werden.

Da ich in der Wärme wenig eines einheitlichen Bromderivates erhielt, versuchte ich Bromierung der Substanz in der Kälte durch blosses Stehenlassen. Diese Versuche wurden ebenfalls mit Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel ausgeführt. Die Einwirkung des Broms war aber in der Kälte sehr gering. So erhielt ich z. B. bei Anwendung von 0,30 g Substanz nur 0,35 g bromiertes Produkt, das einen Schmelzpunkt von ca. 175° zeigte.

Der bei der Elektrolyse erhaltene indifferente Körper vom Smp. 165° könnte wie oben erwähnt das unbekannte 1,1'-Dimethyl-4,4'-dinaphtyl sein. Das 1,1'-Dimethyl-2,2'-dinaphtyl ist bereits dargestellt worden von Fr. Mayer und O. Schnecko (B 56, 1408, 1923). Es kristallisiert aus Benzol in farblosen Nadeln vom Smp. 227°.

Versuche über die Darstellung des 1,1'-Dimethyl-4,4'-dinaphtyl.

Ich stellte das 1,4-Brommethylnaphtalin nach Fr. Mayer und A. Sieglitz (B. 55, 1835, 1922) dar und versuchte, ob es möglich sei, zwei Naphtalinkerne nach der Fittig'schen Methode zu verketten.

I. Versuch: 10 g frisch destilliertes 1,4-Brommethylnaphtalin wurden in 10 cm^3 absolutem Aether gelöst und mit 1,5 g fein geschnittenem Natrium versetzt. Das mit Rückflusskühler und Chlorcalciumrohr versehene Kölbchen wurde auf dem Wasserbad gelinde erwärmt und über Nacht stehen gelassen. Es trat keine Reaktion ein.

II. Versuch: 10 g frisch destilliertes 1,4-Brommethylnaphtalin wurden ohne organisches Lösungsmittel vorsichtig mit 1 g Natrium unter Rückflusskühlung erwärmt. Dabei trat unter starker Erhitzung eine spontane Reaktion ein. Nach dem Erkalten wurde das braune Reaktionsprodukt mit wenig Alkohol versetzt zur Entfernung des nicht verbrauchten Natriums und darauf mit Wasser gründlich ausgewaschen. Das Produkt zeigte einen Schmelzpunkt von 110° und wurde in einer Menge von 6 g erhalten. 2 g Ausgangsmaterial erhielt ich unverändert zurück.

In Aether ist das Produkt schwer löslich, ebenso in Aceton. Ich versuchte, den Körper kristallisiert zu erhalten, fand aber kein geeignetes organisches Lösungsmittel. Ohne Zweifel verläuft die Reaktion ohne Lösungsmittel zu heftig. Ich wiederholte daher Versuch I unter Anwendung von absolutem Toluol, absolutem Xylol, absolutem Benzol als Lösungsmittel, um den Reaktionsverlauf zu verlangsamen. Ferner arbeitete ich in diesen Lösungsmitteln unter Zusatz einer kleinen Menge frisch destillierten Essigsäureaethylesters (F. D.

Chattaway. Journal Chem. Soc. Transactions, 877, 1894). Auch bei diesen Versuchen erhielt ich das Ausgangsmaterial unverändert zurück.

Da dieser Weg nicht zum Ziel führte, stellte ich das Naphtidin dar (Reverdin und de la Harpe, Chem.-Ztg., 1687,1892) und aus diesem das 1,1'-Dijod-4,4'-dinaphtyl nach den Angaben von R. Weitzenböck und C. Seer (B. 46, 2000, 1913). Ich hoffte nun, dass es mir gelingen würde, mit Hilfe von Natrium und Jodmethyl zum 1,1'-Dimethyl-4,4'-dinaphtyl zu gelangen.

I. Versuch: 2,5 g 1,1'-Dijod-4,4'-dinaphtyl wurden in 100 cm^3 absolutem Aether gelöst und auf dem Wasserbad unter Rückflusskühlung mit 1 g Natrium versetzt unter Zugabe von 1,42 g Jodmethyl.

II. Versuch: In diesem Versuch arbeitete ich mit den gleichen Substanzmengen unter Zusatz einer Spur absoluten Essigsäureaethylesters.

In beiden Versuchen wurde das Natrium angegriffen, doch verlief die Reaktion so, dass es mit Jodmethyl unter Bildung von Aethan reagierte, während das Dijodid unverändert blieb. Da das Dijodid in Aether schwer löslich ist, führte ich dieselben Versuche in absolutem Toluol, absolutem Xylol und absolutem Benzol aus. Aber auch hier wurde das Dijodid unverändert zurückgewonnen. Schliesslich versuchte ich, das Dijodid mit Hilfe der Grignard'schen Reaktion in das Dimethyldinaphtyl überzuführen. Zu diesem Zwecke wurden 0,7 g Methyljodid in absolutem Aether gelöst und mit 0,6 g Magnesium auf dem Wasserbad erwärmt. Nachdem sich das Magnesium gelöst hatte, setzte ich eine aetherische Lösung von 1,2 g Dijodid zu. Darauf erwärmte ich die Lösung einige Stunden unter Rückfluss auf dem Wasserbad. Die Lösung wurde darauf mit Wasser unter Zusatz von wenig Schwefelsäure zersetzt

und ausgeaethert. Das angewandte Dijodid wurde unverändert zurückgewonnen.

A. Werner und F. Zilkens (B. 36, 2117, 1903) gelangten durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf Phenylmagnesiumbromid zum Toluol. Aus p-Tolylmagnesiumbromid erhielten sie mit Dimethylsulfat in guter Ausbeute (75%) p-Xylol. Deshalb versuchte ich, die Grignard'sche Verbindung des 1,1'-Dijod-4,4'-dinaphtyls darzustellen, um durch Einwirkung von Dimethylsulfat das 1,1'-Dimethyl-4,4'-dinaphtyl zu erhalten. Leider gelang es mir aber nicht, die Grignard'sche Verbindung des Dijodids darzustellen, was wohl hauptsächlich auf die Schwerlöslichkeit des letzteren in Aether zurückzuführen ist.

b) Der in Alkali lösliche Teil. Der bei der Verseifung des acetylierten Harzes erhaltene Oxykörper zeigt einen Schmelzpunkt von 160—170°. In Natronlauge löst er sich mit intensiv blauer Farbe, die aber rasch in Dunkelbraun übergeht. Ich prüfte seine alkoholische Lösung mit Ferrichlorid, konnte jedoch keine Färbung beobachten. Durch Behandlung mit Tierkohle in organischen Lösungsmitteln erhielt ich trotz zahlreicher Versuche immer dieselbe amorphe Fällung. Ich bestimmte nun den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der Substanz, um einigermassen über ihre Zusammensetzung klar zu werden. Der mit absolutem Aether extrahierte Oxykörper ergab bei der Verbrennung folgende Werte:

Elementaranalysen des Oxykörpers.

	angew. Subst.	erh. CO_2	erh. H_2O	C %	H %	Asche
1.	0.1532 g	0.4074 g	0,0594 g	76,63	4,58	0,0082 g
2.	0.1592 g	0.4488 g	0,0828 g	76,88	5,82	0,0085 g
3.	0.1762 g	0.4685 g	0,0838 g	76,42	5,61	0,0090 g

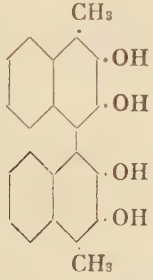
Die Analysen stimmen annähernd auf ein Tetraoxydimethyldinaphtyl.

Berechnete Werte für ein Tetraoxydimethyldinaphtyl.

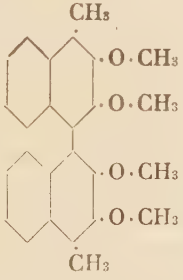
Formel:	$C_{22}H_{18}O_4$		
C (22):	264,00	Log. 42160	76,27% C
H (18):	18,14	Log. 25864	5,24% H
O (4):	64,00	Log. 80618	18,49% O
	346,14	Log. 53925	100,00%

Vermutliche Strukturformel.

Ueber die Stellung der Hydroxylgruppen kann einstweilen nichts näheres angegeben werden.



Tetraoxydimethyldinaphtyl



Tetramethoxydimethyldinaphtyl

Ich acetylierte den Oxykörper, um ihn auf diese Weise zu reinigen. Das acetylierte dunkelbraune Produkt war aber immer schmierig und konnte erst recht nicht kristallin erhalten werden. Darauf versuchte ich Methylierung. Die gewöhnlichen Methylierungsmethoden in alkoholischem Alkali führten zu keinem Resultat. Der gegen Alkali und gegen Sauerstoff empfindliche Oxykörper verharzte dabei. Ich ging deshalb zur Methylierung mit Hilfe des Diazomethans über und hielt mich dabei an die Angaben von H. v. Pechmann (B. 28, 855, 1895). Bei dieser Methode kann man in aetherischer Lösung arbeiten und sieht auch sogleich, ob Me-

thylierung eintritt, indem nämlich im letzteren Falle sofort Stickstoffentwicklung und Aufhellung erfolgt.

I. Versuch: 1 g Oxykörper werden in absolutem Aether gelöst und mit einer Lösung von überschüssigem Diazomethan in absolutem Aether versetzt. Sofort tritt Stickstoffentwicklung auf und die rote Lösung wird bedeutend heller. Nach 24-stündigem Stehen wird von geringen Mengen harziger Produkte abfiltriert und der Aether abgedampft. Der Rückstand ist in Natronlauge unlöslich und stellt ein braunes methyliertes Produkt dar. Dieses zeigte keine Flüchtigkeit mit Wasserdampf. Das erhaltene Produkt betrug 1,2 g.

II. Versuch: Dieser wurde mit 5 g Oxykörper ausgeführt, die Bedingungen wie in Versuch I beibehalten. Die Ausbeute an methyliertem Produkt betrug hier 5,6 g.

Dieses Produkt wurde mit Tierkohle in alkoholischer Lösung längere Zeit gekocht und nachher filtriert. Aus dem Filtrat erhielt ich den methylierten Oxykörper als hellbraune Substanz vom Smp. 130°. Dieses Verfahren wurde mehrmals wiederholt, wobei der endgültige Schmelzpunkt der Substanz auf 140° stieg. Die lezten Anteile der in Alkohol gelösten Substanz wurden durch vorsichtigen Wasserzusatz zurückerhalten. Die Elementaranalysen des methylierten Oxykörpers ergaben folgende Werte:

Elementaranalysen des methylierten Oxykörpers.

	angew. Subst.	erh. CO_2	erh. H_2O	C%	H%
1. Analyse	0,1524 g	0,4368 g	0,0695 g	78,17	5,10
2. »	0,1547 g	0,4449 g	0,0738 g	78,43	5,34

Berechnete Werte
für ein Tetramethoxydimethyldinaphtyl.

Formel:	$C_{26}H_{26}O_4$		
C (26):	312,00	Log. 49415	77,57% C
H (26):	26,21	Log. 41847	6,52% H
O (4):	64,00	Log. 80618	15,91% O
	402,21	Log. 60446	100,00%

Die vermutliche Strukturformel ist oben angegeben.

Zusammenstellung der Resultate.

I. Bei der elektrochemischen Oxydation von Naphtalin in wässeriger Schwefelsäure bei 79—80° entstehen sowohl an Bleisuperoxydanoden, wie an Platinanoden neben dem schon bekannten α-Naphtochinon hochmolekulare Verbindungen von phenolartigem Charakter.

II. α-Naphtol liefert bei 96°anBleisuperoxydanoden neben wenig α-Naphtochinon dieselben Produkte. Das α-Naphtochinon wird hier in Form von α-Naphtol-α-naphtochinon erhalten, das entgegen den bisherigen Angaben einen Schmelzpunkt von 94° besitzt. Seine Zusammensetzung wurde endgültig festgelegt durch Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung.

III. α-Naphtochinon bildet bei der Eelektrolyse an Bleisuperoxydanoden bei 79—80° neben wenig Phtalsäure hochmolekulare phenolartige Produkte.

IV. Aus diesen phenolartigen Produkten konnte ich eine Substanz vom Smp. 248° isolieren, die sehr wahrscheinlich ein Kondensationsprodukt von α-Naphtochinon mit 2-Oxy-1,4-naphtochinon darstellt.

V. Bei der Verseifung von 1,2,4-Trioxynaphtalintriacetat wurden geringe Mengen eines noch nicht bekannten Trioxynaphtalinmonoacetats vom Smp. 205° erhalten.

VI. Bei der elektrochemischen Oxydation von α-Methylnaphtalin in wässeriger Schwefelsäure an Bleisuperoxydanoden werden die Kernwasserstoffe angegriffen. Sowohl bei Zimmertemperatur, als auch bei erhöhter Temperatur entstand neben Oxykörpern ein indifferentes Produkt.

VII. Aus dem indifferenten Produkt isolierte ich einen Kohlenwasserstoff vom Smp. 165°. Seine nähere Untersuchung zeigte, dass es sich um das noch nicht bekannte 1,1'-Dimethyl-4,4'-dinaphtyl handelt.

VIII. Die Bromierung des 1,1'-Dimethyl-4,4'-dinaphtyl vom Smp. 165° liefert in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung ein Dibromderivat vom Smp. 240°.

IX. Verschiedene Möglichkeiten der Synthese von 1,1'-Dimethyl-4,4'-dinaphtyl wurden geprüft.

X. Die bei der Elektrolyse des α-Methylnaphtalins erhaltenen Oxykörper bestehen in der Hauptsache aus einem Tetraoxydimethyldinaphtyl, das ein Tetramethoxydimethyldinaphtyl vom Smp. 140° liefert.

Curriculum vitæ.

Ich Alfred Friedrich Schetty von Basel, wurde geboren am 17. August 1895 als Sohn des Dr. med. Fritz Schetty und seiner Gattin Luise geb. Berthold.

Ich besuchte die Primarschule in Basel, die Untere Realschule und absolvierte im Herbst 1915 die Obere Realschule. Während des Winters 1915/16 leistete ich Militärdienst. Im Sommersemester 1916 immatrikulierte ich mich an der Universität Basel und widmete mich dem Studium der Chemie. Nach bestandenen Vorexamina (anorganisches, physikalisch-chemisches und organisches) begann ich im Sommersemester 1920 auf Anregung von Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter vorliegende Arbeit. Während des Sommersemesters 1920 war ich Assistent an der Anstalt für physiologische Chemie unter Prof. G. Bunge. Seither arbeitete ich im Privat-Laboratorium von Herrn Prof. Fichter an meiner Arbeit, die ich im Wintersemester 1923/24 abschliessen konnte. Für sein mir stets bewiesenes Wohlwollen und für seine Ratschläge danke ich Herrn Prof. Fichter herzlich. Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren: A. L. Bernoulli, E. Faust, Fr. Fichter, A. Hagenbach, H. Kreis, R. Michels, H. Rupe, G. Senn, H. Veillon, H. Zickendraht, F. Zschokke. Allen diesen Herren spreche ich für ihre Bemühungen meinen besten Dank aus.